Série AO
N° d'ordre : 1947

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MAMY Jean

1re THÈSE

RECHERCHES SUR L'HYDRATATION DE LA MONTMORILLONITE : PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES ET STRUCTURE DU FILM D'EAU.

2mée THÈSE

Propositions données par la Faculté

APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A L'ÉTUDE DES HYDROXYLES DU RÉSEAU DES SILICATES PHYLLITEUX.

Soutenues le 12 janvier 1968 devant la commision d'examen :

WYART	*Président*
HOCART MERING FREYMANN CHAUSSIDON	*Examinateurs*

INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE
149, rue de Grenelle, Paris-7e

Série AO
N° d'ordre : 1947

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MAMY Jean

1re THÈSE

RECHERCHES SUR L'HYDRATATION DE LA MONTMORILLONITE : PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES ET STRUCTURE DU FILM D'EAU.

2me THÈSE

Propositions données par la Faculté

APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A L'ÉTUDE DES HYDROXYLES DU RÉSEAU DES SILICATES PHYLLITEUX.

Soutenues le 12 janvier 1968 devant la Commission d'examen :

WYART	*Président*
HOCART MERING FREYMANN CHAUSSIDON	*Examinateurs*

INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE
149, rue de Grenelle, Paris-7e

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

RECHERCHES SUR L'HYDRATATION DE LA MONTMORILLONITE : PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES ET STRUCTURE DU FILM D'EAU

J. MAMY

Station centrale d'Agronomie,
Centre national de Recherches agronomiques, 78 - Versailles
Institut national de la Recherche agronomique

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé dans un laboratoire du C. N. R. A. à Versailles. Que M. BUSTARRET, Directeur général de l'I. N. R. A., et M. DROUINEAU, Inspecteur général, qui m'ont permis d'entreprendre ces recherches, acceptent mes sincères remerciements.

Les encouragements de M. BOISCHOT et de M. HÉNIN, Chefs du Département d'Agronomie de l'I. N. R. A., ainsi que l'aide qu'ils m'ont apportée en mettant à ma disposition tous les moyens de travail nécessaires, m'ont été très précieux, Qu'ils soient assurés de ma vive reconnaissance.

M. le Professeur WYART, Membre de l'Institut, m'a fait l'honneur d'accepter de présider le Jury de thèse, je le prie de trouver ici l'assurance de ma respectueuse gratitude.

M. MERING, Directeur de Recherches au C. N. R. S., m'a permis de faire un stage dans son laboratoire. Il m'a toujours accordé avec bienveillance conseils et assistance. Enfin il a bien voulu accepter d'être le rapporteur de ce travail, qu'il soit assuré de ma vive et sincère reconnaissance.

M. le Professeur FREYMANN a bien voulu s'intéresser à mes résultats, je lui dois d'utiles conseils et de précieux encouragements. Je lui exprime mes plus vifs remerciements.

M. le Professeur HOCART, a eu l'amabilité d'examiner mon travail. Sa bienveillance m'a été très précieuse. Les entretiens qu'il m'a accordés, et les nombreux et profitables conseils qu'il m'a donnés m'ont beaucoup aidé, je le prie de croire à ma profonde gratitude.

M. CHAUSSIDON, Maître de Recherches à l'I. N. R. A., a assuré l'essentiel de ma formation scientifique. Ce travail a été entrepris et mené à bien sous sa direction. L'intérêt constant qu'il a manifesté pour ces recherches, les innombrables discussions que nous avons eues ensemble, m'ont grandement facilité la tâche. Je suis particulièrement heureux de pouvoir l'en remercier ici.

M. le Professeur FRIPIAT. de l'Université de Louvain, m'a fait profiter de nombreux échanges de vues au cours des fréquentes visites que j'ai pu faire à son laboratoire. Je le remercie vivement des encouragements et des conseils qu'il ma prodigués.

J'adresse mes remerciements amicaux à tous les chercheurs qui m'ont apporté leur aide directement ou indirectement.

C'est avec plaisir que je remercie le Personnel technique du laboratoire pour l'efficacité de sa collaboration, et enfin les services de Dessin et de Secrétariat qui ont contribué à l'achèvement de ce travail.

PLAN

INTRODUCTION

PREMIÈRE PARTIE

OBSERVATIONS GÉNÉRALES SUR L'HYDRATATION DE LA MONTMORILLONITE MONOIONIQUE SATURÉE PAR DES CATIONS MONOVALENTS

CHAPITRE I. — CARACTÈRES GÉNÉRAUX DU MINÉRAL ÉTUDIÉ 13

I. — Remarques préliminaires 13
II. — Obtention. Préparation des échantillons 13
III. — Caractères morphologiques 13
IV. — Formule structurale. Capacité d'échange 13
V. — Surface spécifique 14

CHAPITRE II. — CONTRÔLE ET ÉTUDE DES ÉCHANTILLONS PAR DES MÉTHODES CLASSIQUES 16

I. — Absorption de la vapeur d'eau. Isothermes d'adsorption 16
II. — Diffraction des rayons X. Variation des distances interfeuillets en fonction de la teneur en eau 19
III. — Résumé synthétique des observations 24

DEUXIÈME PARTIE

DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DE L'EAU ADSORBÉE PAR LA MONTMORILLONITE

CHAPITRE I. — PRINCIPE ET TECHNIQUE DE LA MÉTHODE 31

I. — Choix de la méthode 31
II. — Rappels théoriques 32
III. — Technique des mesures 36
IV. — Conclusion du chapitre premier 41

CHAPITRE II. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX 42

I. — Présentation des données 42
II. — Décomposition des valeurs globales 51
III. — Étude des phénomènes de conductivité 53
IV. — Effet Maxwell-Wagner 57
V. — Étude des phénomènes d'absorption diélectrique de relaxation .. 57

Chapitre III. — Hypothèses d'interprétation des propriétés diélectriques de la montmorillonite 65

I. — Les phénomènes de pertes par conductivité 65
II. — Effet Maxwell-Wagner 71
III. — Les phénomènes de pertes par absorption dipolaire 72
IV. — Conclusion de la deuxième partie 74

TROISIÈME PARTIE

Discussion et interprétation des résultats expérimentaux

Chapitre I. — Étude synthétique des résultats des deux premières parties 77

I. — Introduction 77
II. — Stabilité des états d'hydratation de la montmorillonite 77
III. — Rapports entre les propriétés diélectriques et les états d'hydratation de la montmorillonite 83

Chapitre II. — Interprétation des résultats expérimentaux a partir d'un modèle structural de la monocouche 86

I. — Structure et propriétés de la monocouche 86
II. — Formation et caractères généraux de l'hydratation à deux couches 105
III. — Conclusion de la troisième partie 106

CONCLUSION GÉNÉRALE 107

RÉSUMÉS 109

BIBLIOGRAPHIE 111

INTRODUCTION

Les propriétés de sorption de la montmorillonite sont connues et utilisées industriellement depuis longtemps. Elles sont particulièrement marquées pour la vapeur d'eau en raison de la structure du minéral et de la surface spécifique qu'il développe. Une étude élémentaire de ce caractère fondamental montre qu'il est étroitement associé à la nature du cation échangeable.

Une littérature abondante existe au sujet des relations eau-argile. Il semble néanmoins, comme le souligne J. MERING (1964), que « le rôle primordial des cations échangeables, qui transforme tout le comportement du minéral a d'abord été sous-estimé lorsque les cristallographes ont commencé à déterminer le schéma structural des minéraux argileux. En effet, le rôle principal semblait dévolu à la structure atomique du feuillet, la capacité d'échange constituant un phénomène parallèle mais non fondamental.

La persistance partielle de cette conception conduit encore aujourd'hui, en sous-estimant le rôle des cations échangeables, à surestimer le rôle des oxygènes de surface dans les relations eau-argile. »

Le nombre d'observations systématiques dont on dispose, n'est peut-être pas encore suffisant pour tenter de définir les raisons profondes des différences de comportement des divers systèmes cation-argile, au sujet de la fixation de l'eau.

L'eau adsorbée est tour à tour définie comme solide, liquide ou tout simplement « anormale ». Il est pourtant aisé de montrer le caractère illusoire d'une telle définition car, si l'on prend en considération :

— la variation du mode d'hydratation en fonction de la nature du cation compensateur,

— les écarts irréductibles entre les isothermes d'adsorption et de désorption d'eau pour un même minéral.

— l'existence d'une eau résiduelle difficile à désorber et dont la réactivité est très élevée,

— la distinction que l'on peut faire entre les différents types de surfaces du minéral,

il faut logiquement proposer la coexistence de plusieurs sortes d'eau.

Il apparaît cependant que ces différentes considérations ne conduisent pas à aborder le problème sous l'angle des mécanismes, parce que les aptitudes réactionnelles du milieu ne sont pas définies. Par ces dernières il faut entendre, par exemple :

— la mobilité et l'état d'ionisation des molécules d'eau,

— l'hydratation et la mobilité des cations échangeables,

— la stabilité relative des différents arrangements possibles des molécules d'eau et des cations.

Un des moyens d'investigation possible de ces facteurs, réside dans l'utilisation de méthodes spectroscopiques modernes, comme la spectroscopie infrarouge, la résonance magnétique nucléaire ou la spectroscopie hertzienne. Ces différentes méthodes n'ont pas encore donné, dans le cas des argiles, tous les résultats qu'elles ont pu fournir dans d'autres domaines, notamment celui de la chimie organique. Ceci tient essentiellement aux difficultés expérimentales liées à la nature solide du produit étudié.

Il nous a paru justifié de tenter un effort dans ce sens, afin de dégager, au moins expérimentalement, les grandes lignes de phénomènes fondamentaux qui interviennent dans les propriétés physico-chimiques des phyllites gonflantes.

Les résultats présentés ont été obtenus d'une part, à l'aide de méthodes classiques (isothermes d'hydratation, diffraction de rayons X) et d'autre part, par la mise en œuvre d'une méthode de mesure des propriétés diélectriques du minéral, moins fréquemment utilisée. La multiplicité des mécanismes accessibles par cette dernière méthode lui confère un attrait tout particulier. Il est raisonnable de penser que même à l'intérieur des limites d'interprétation qui lui sont inhérentes, elle est en mesure d'apporter des précisions nouvelles sur certains faits déjà connus.

PREMIÈRE PARTIE

OBSERVATIONS GÉNÉRALES SUR L'HYDRATATION DE LA MONTMORILLONITE MONOIONIQUE SATURÉE PAR DES CATIONS MONOVALENTS

CHAPITRE PREMIER

CARACTÈRES GÉNÉRAUX DU MINÉRAL ÉTUDIÉ

1. Remarques préliminaires

Ce chapitre rappelle les principales caractéristiques du minéral étudié, en insistant sur les points qui prendront, dans la suite, un intérêt particulier.

Les nombreux travaux dont la montmorillonite a été, et est encore l'objet, permettent de bien connaître sa structure et ses principales propriétés (R. E. Grim, 1953 ; R. Glaeser, 1953 ; G. Brown, 1961 ; J. Mering, 1964).

Le minéral choisi pour cette étude est la montmorillonite du Wyoming (fournie par l'*American Colloid Company*).

2. Obtention — Préparation des échantillons

La montmorillonite brute est purifiée par dispersion dans l'eau. La fraction inférieure à 2 μ est extraite par sédimentation.

Le minéral est préparé à l'état monoionique par agitation au contact d'une solution saline. L'excès de sel est éliminé par centrifugation et dialyse.

La saturation exacte de la capacité d'échange est contrôlée par extraction de la totalité des cations à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique.

3. Caractères morphologiques

Les particules élémentaires de la montmorillonite du Wyoming apparaissent sous forme de plaquettes de 0,5 μ de diamètre moyen et d'environ 100 Å d'épaisseur. Chaque plaquette est donc formée d'une dizaine de feuillets, et ceux-ci sont empilés avec des translations et des rotations aléatoires (A. Oberlin, J. Mering, 1962).

Les faibles liaisons ioniques interfeuillets ne s'opposent pas à la pénétration des molécules d'eau qui se répartissent en couches plus ou moins ordonnées entre les feuillets élémentaires.

4. Formule stucturale — Capacité d'échange

L'analyse totale du minéral conduit à la formule :

$$M^{+}_{0,34}\,[(Al_{1,56},\ Fe^{3+}_{0,20})\ Mg^{2+}_{0,24}]\ (Al_{0,10},\ Si_{3,90})\ O_{10}(OH)_2$$

Le déficit de charges résultant des substitutions Si, Al dans les couches tétraédriques et Al, Mg dans la couche octaédrique, est compensé par la présence des cations interfeuillets symbolisés par M^+ dans la formule ci-dessus.

Les cations interfeuillets peuvent être échangés réversiblement par contact avec des solutions salines.

La compensation exacte du déficit de charges par les cations permet de définir la capacité d'échange de l'argile.

Dans le cas de la montmorillonite du Wyoming, la capacité d'échange est de 94 milliéquivalents pour 100 g du minéral séchés à 130°C.

5. Surface spécifique

Les cations et les molécules d'eau se fixent au niveau des espaces interfeuillets et des surfaces basales des cristallites. Les propriétés physico-chimiques du minéral sont donc en relation étroite avec la nature et l'étendue de ces surfaces.

Un cristallite étant formé d'un empilement de feuillets élémentaires, on peut définir trois types de surfaces :

Les surfaces latérales.

Les surfaces basales (ou externes).

Les surfaces interfeuillets (ou internes).

Étant donné le grand diamètre des plaquettes par rapport à leur épaisseur, l'étendue des surfaces latérales est pratiquement négligeable devant la somme des étendues des surfaces externes et internes.

Les surfaces externes et internes sont structuralement identiques, mais les premières étant plus aisément accessibles que les secondes, la distinction entre les deux types de surfaces doit être respectée.

a) *Surface externe*

La surface externe est déterminée à l'aide des isothermes d'adsorption d'azote à — 196°C. Les molécules d'azote ne pénétrant normalement pas dans les espaces interfeuillets, se fixent uniquement sur les surfaces externes.

TABLEAU I

Cation saturant la capacité d'échange	Surface externe en $m^2 . gr^{-1}$
Li	67
Na	45-55
K	44-50
Cs	137
K (150 HD)	92

Les calculs de B. E. T. appliqués à ces isothermes permettent de calculer la surface recouverte par l'azote sous forme d'une couche monomoléculaire.

Le tableau I donne les valeurs de la surface externe pour différents échantillons préalablement séchés à 100°C sous un vide prolongé.

Connaissant les paramètres a et b de la maille élémentaire du réseau, on peut calculer la surface spécifique théorique de la montmorillonite :

masse molaire..... $M = 720$

paramètres dans le plan des feuillets $a = 5{,}3$ Å

$b = 9{,}05$ Å

Surface basale de la maille : $2 \times a \times b = 2 \times 5{,}3 \times 9{,}05 = 96$ Å^2

Pour 1 gramme d'argile, la surface totale serait donc :

$$S = \frac{6{,}02 \times 10^{23} \times 10^{-20} \times 96}{720} = 800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

Les plaquettes ayant en moyenne 10 feuillets d'épaisseur, la surface externe devrait être de 80 m² par gramme environ.

Le tableau 1 donne, sauf pour le cas de la montmorillonite Cs, des chiffres inférieurs à cette valeur théorique. L'écart observé peut être attribué à l'existence, à la surface des particules, d'une hydratation résiduelle extrêmement difficile à désorber. Cette hydratation résiduelle résiste aux conditions de pompage usuelles (ESCARD, J. 1950), et on peut même provoquer la déshydroxylation du réseau sans parvenir à l'éliminer totalement (J. J. FRIPIAT, J. CHAUSSIDON, R. TOUILLAUX, 1960).

Le traitement préparatoire auquel sont soumis les échantillons pour la détermination des surfaces à l'azote, laisse subsister une importante bande d'absorption infrarouge de l'eau adsorbée. Mais il est possible, pour la montmorillonite potassique, de réduire considérablement la teneur en eau résiduelle, en faisant subir au minéral des alternances d'humectations et de dessications. A mesure que le nombre d'alternances croît, on constate la diminution progressive de la bande d'absorption infrarouge de l'eau adsorbée, et la surface à l'azote déterminée après 150 humectations-dessications est de 92 $m^2 \cdot g^{-1}$. Ce dernier fait semble bien confirmer que l'eau résiduelle est responsable de la réduction de la surface accessible à l'azote. L'eau résiduelle, dans les conditions expérimentales usuelles, occupe sensiblement la moitié de la surface externe.

En ce qui concerne la montmorillonite Cs, l'espacement de 11,7 Å du minéral « anhydre » peut permettre la diffusion d'une certaine quantité d'azote dans les espaces interfeuillets, la surface mesurée est dans ce cas surestimée.

b) *Surface totale et surface interne*

La surface totale est déterminée à l'aide du glycol éthylénique qui se fixe dans les espaces interfeuillets de la montmorillonite sous forme d'un complexe à deux couches. Cette technique donne les résultats suivants :

TABLEAU 2

Cation saturant la C. E.	Surface totale ($m^2 \cdot g^{-1}$)
Li	840
Na	830
K	790
Cs	770

La valeur moyenne de la surface totale est de 810 m² par gramme.

La surface interne, si l'on tient compte de la valeur réelle de la surface externe, est par conséquent de 720 m² environ par gramme.

CHAPITRE II

CONTRÔLE ET ÉTUDE DES ÉCHANTILLONS PAR LES MÉTHODES CLASSIQUES

1. Adsorption de la vapeur d'eau — Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption d'eau de la montmorillonite sont établis pour des poudres et pour des pastilles pressées (identiques à celles utilisées dans les mesures diélectriques). Les écarts entre les deux séries d'isothermes sont inférieurs à un poids de 0,5 p. 100 d'eau adsorbée.

300 mg de montmorillonite, séchée préalablement à 150°C, sont mis en équilibre dans un bain thermostaté à 20°C, avec la tension de vapeur d'eau produite par une solution de SO_4H_2 de densité déterminée. Les échantillons sont pesés après dix jours de contact.

La figure 1 représente les isothermes d'adsorption établis pour la montmorillonite du Wyoming saturée par les quatre cations monovalents Li, Na. K et Cs. Ces isothermes appartiennent au type II de BRUNAUER (1945).

Le nombre de couches d'eau adsorbées par la montmorillonite est limité, mais l'équation générale de BRUNAUER, EMMETT et TELLER (1938) est utilisable pratiquement à partir de quatre ou cinq couches d'adsorbat, il est par conséquent légitime d'essayer de l'appliquer aux isothermes de la montmorillonite.

L'équation de B. E. T. a la forme :

$$V = \frac{V_m \, c \, p}{(p_0 - p)\,[1 + (c - 1)\,p/p_0]} \qquad (1)$$

V = volume adsorbé.

V_m = volume équivalent à une couche monomoléculaire d'adsorbat couvrant toute la surface disponible.

p = pression de vapeur de l'adsorbat.

p_0 = pression de vapeur saturante de l'adsorbat.

$c = e^{(E_1 - E_L)/RT}$ avec

E_1 = énergie moyenne d'adsorption dans la première couche.

E_L = énergie de liquéfaction de l'adsorbat.

L'équation (1) peut s'écrire :

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c}\frac{p}{p_0} \qquad (2)$$

Dans tous les cas où les isothermes sont en accord avec la théorie de B. E. T. la fonction $\frac{p}{V(p_0 - p)} = f(p/p_0)$ (3) est une droite, au moins tant que p/p_0 ne dépasse pas la valeur de 0,4.

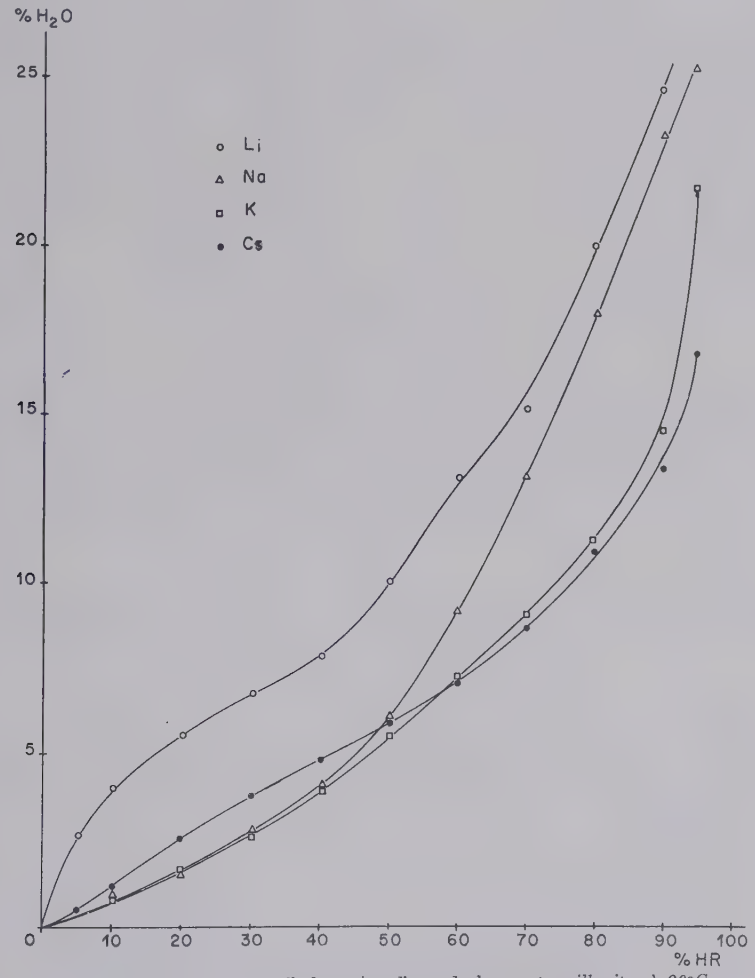


FIG. 1. — *Isothermes d'adsorption d'eau de la montmorillonite, à 20°C*

La figure 2 représente la fonction (3) tracée d'après les isothermes de la figure 1. Pour les pressions relatives de vapeur d'eau inférieures à 0,3, et pour les quatre échantillons, les courbes sont des segments de droites.

A priori, il peut paraître surprenant que la théorie de B. E. T. s'applique à l'adsorption de la vapeur d'eau par la montmorillonite. Cette théorie est en effet relative à l'adsorption par des surfaces libres, alors que la majeure partie de la sur-

face de la montmorillonite est située entre des feuillets superposés. Cette question sera reprise au cours de ce chapitre et une hypothèse explicative proposée.

A l'aide des droites correspondant aux pressions partielles inférieures à 0,3, on peut calculer les termes inconnus de l'équation (2) :

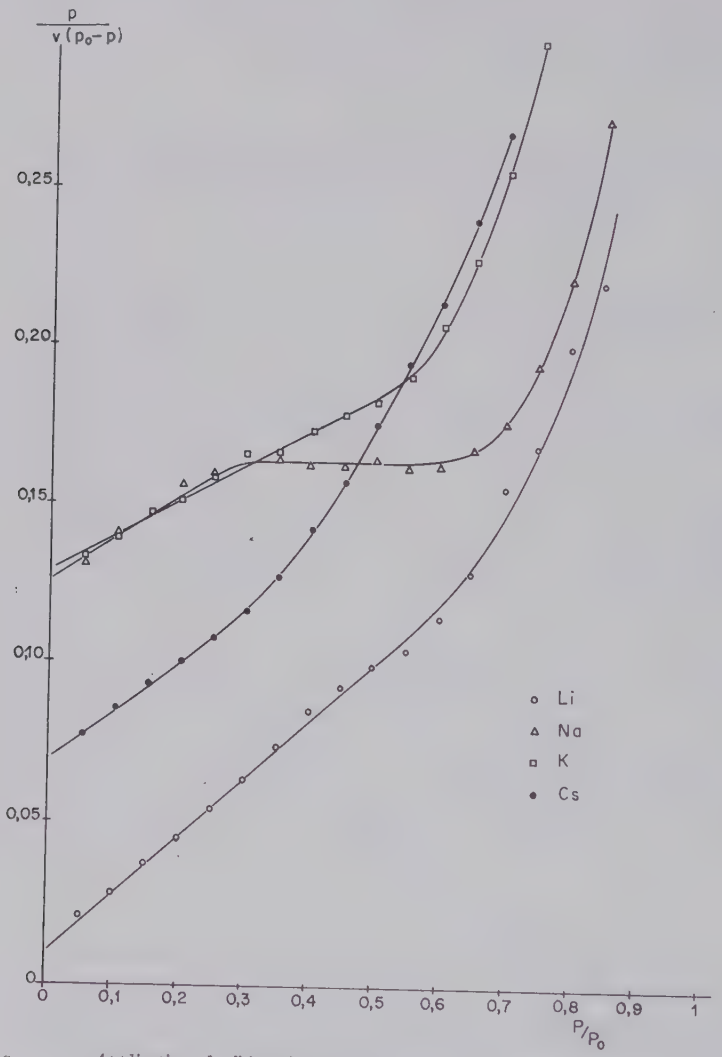


FIG. 2. — *Application de l'équation de B. E. T. aux isothermes d'adsorption d'eau de la montmorillonite*

— V_m (ou ce qui revient au même la surface S couverte par une couche monomoléculaire d'eau).

— c : la connaissance de c permet le calcul de $E_1 - E_L$ et par suite de E_1 si l'on prend $E_L = 10\,550$ cal·mole^{-1} pour la vapeur d'eau à 20°C.

Les résultats sont groupés dans le tableau 3.

c est supérieur à 1, tous les isothermes sont bien du type II de BRUNAUER

L'énergie d'adsorption dans la première couche reste voisine de l'énergie de liquéfaction de la vapeur d'eau (c'est une des raisons pour lesquelles l'équation de B. E. T. s'applique).

Pour les pressions partielles de vapeur d'eau inférieures à 0,3, la surface mise en jeu dans l'adsorption de la vapeur d'eau, est inférieure à la surface totale de l'argile (800 $m^2 \cdot g^{-1}$ environ), mais supérieure à la surface externe. Tout se passe

TABLEAU 3

Cation saturant la C. E.	S ($m^2 \cdot g^{-1}$)	c	$E_1 - E_L$ ($cal \cdot mole^{-1}$)	E_1 ($cal \cdot mole^{-1}$)
Li	386	18	1 700	12 250
Na	285	2,1	440	10 990
K	306	1,8	330	10 880
Cs	330	3,2	670	11 220

comme si la totalité des espaces interfeuillets ne pouvait être accessible aux molécules d'eau qu'au-dessus d'une valeur minimum de la pression de vapeur d'eau (ce phénomène est signalé aussi par A. Jelli et G. Poncelet (1966). L'interprétation des diagrammes de diffraction de rayons X conduit à la même conclusion.

2. Diffraction de rayons X — Variation des distances interfeuillets en fonction de la teneur en eau

En laissant déposer lentement sur des lames de verre les particules d'une suspension de montmorillonite, on obtient des échantillons formés de cristallites dont les plans 001 s'orientent préférentiellement parallèlement au plan de la lame de verre.

Les distances interfeuillets sont déterminées sur de tels échantillons soumis aux pressions partielles de vapeur d'eau utilisées pour l'établissement des isothermes d'adsorption.

La figure 3 représente l'espacement d_{001} apparent des feuillets en fonction de la teneur en eau, pour les quatre échantillons étudiés.

La nature du cation compensateur a des effets très marqués, mais toutes les courbes sont formées de deux « marches ». La première pour une teneur en eau inférieure à 10 p. 100 environ, la seconde pour les teneurs en eau comprises entre 10 p. 100 et 20 p. 100.

Les deux paliers correspondent à des espacements de 11,7 Å et de 15,5 Å environ.

L'espacement de 11,7 Å est inférieur à celui de 12,4 Å, généralement obtenu pour une couche d'eau (R. W., Mooney, A. G. Keenan, L. A. Wood 1952), il peut être expliqué par l'existence d'un complexe d'interstratification.

L'équidistance de 15,5 Å peut, par contre, être attribuée à la présence de deux couches d'eau interfeuillets.

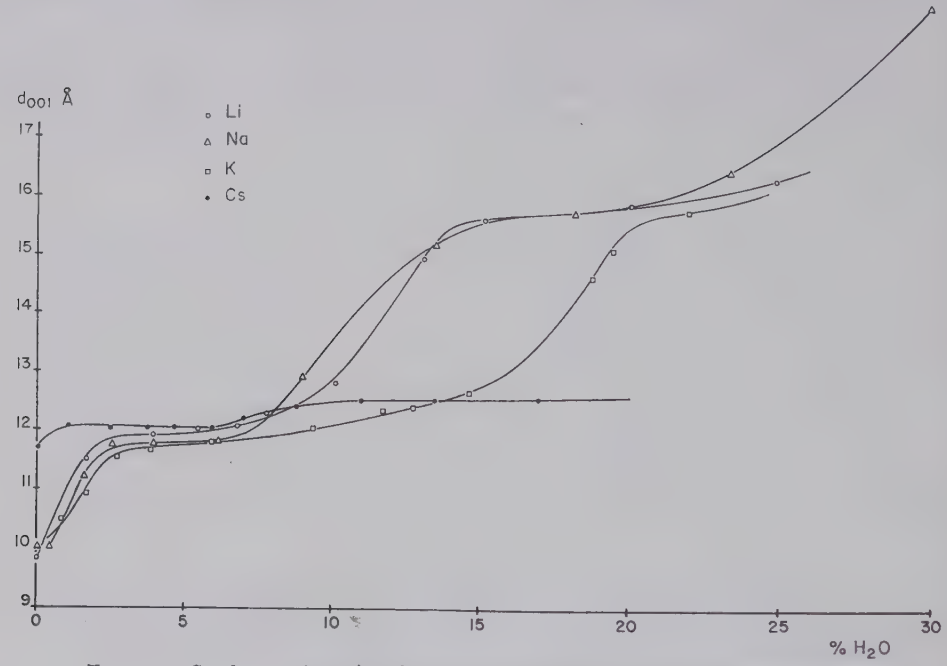


FIG. 3. — *Courbes représentatives des espacements apparents* d_{001} *de la montmorillonite, en fonction de la teneur en eau*

a) *Analyse des complexes d'interstratification. Diagrammes de* BROWN *et* MAC EWAN

L'analyse d'un complexe d'interstrafication peut être envisagée directement à partir de la position et de l'intensité des pics de diffraction de rayons X (D. M. C. MAC EWAN, 1956), mais le calcul n'est significatif que pour un nombre de pics assez élevé. Les échantillons interstratifiés de montmorillonite hydratée donnent au plus quatre réflexions basales mesurables, il faut par conséquent recourir à une méthode indirecte.

S. B. HENDRICKS et E. TELLER (1942) ont proposé des formules qui permettent de calculer l'effet d'un mélange de deux équidistances différentes sur les intensités des phénomènes de diffraction.

Trois conditions sont néanmoins nécessaires à la validité de ces formules :

1° Les feuillets sont interstratifiés au hasard.

Cette condition paraît réalisée dans le cas de l'hydratation de la montmorillonite (J. MERING, 1961).

2° Les feuillets possèdent tous le même facteur de structure.

La contribution de l'eau interfeuillets au facteur de structure de la montmorillonite est très faible, les feuillets ont donc, pratiquement tous, le même facteur de structure.

3° Les cristallites ont une étendue infinie.

Cette dernière condition est pratiquement irréalisable, mais elle n'influe que sur l'étalement des pics de diffraction et non sur leur position (J. MERING, 1949).

G. BROWN et D. M. C. MAC EWAN (1949) ont établi, à partir des formules de HENDRICKS et TELLER, des diagrammes donnant le pourcentage de chacune des phases d'un mélange en fonction de l'espacement apparent mesuré par diffraction des rayons X. Certains de ces diagrammes sont applicables à des micas dioctaédriques et à des montmorillonites, pour des mélanges 10 Å-12,4 Å ; 12,4 Å-15,4 Å ; 10 Å-15,4 Å.

La précision de la détermination des pourcentages des deux constituants dépend d'une part, de la façon dont sont respectées les trois conditions énoncées précédemment et, d'autre part, de la précision de la mesure de la position des maxima des pics de diffraction. Il n'en reste pas moins que l'ordre de grandeur de ces pourcentages est une indication précieuse.

b) *Processus d'ouverture des feuillets au cours de l'hydratation*

La variation de l'espacement interfeuillets des différents échantillons de montmorillonite au cours de l'adsorption de la vapeur d'eau, montre qu'il existe pour chacun d'eux un processus d'hydratation caractéristique.

La comparaison des courbes expérimentales de la figure 3, avec une courbe théorique que nous avons établie à partir d'un processus d'hydratation que l'on peut considérer comme idéal, permet d'obtenir des précisions sur les mécanismes de l'adsorption.

Le processus d'hydratation « idéal » choisi correspond à un recouvrement par feuillets entiers aboutissant, successivement, à la formation d'une seule couche homogène, puis de deux couches homogènes, dans tous les espaces interfeuillets. On suppose que les surfaces externes sont recouvertes en priorité (le même calcul effectué en supposant les deux types de surfaces recouvertes simultanément ne modifie pratiquement pas les résultats).

Le calcul de l'espacement apparent théorique correspondant à chaque teneur en eau est assez simple : connaissant l'étendue des surfaces mises en jeu, et l'encombrement moléculaire de l'eau, on calcule la surface couverte sous forme d'une couche unique (en commençant par les surfaces externes). Le taux de surface interne couverte donne alors le pourcentage d'espacements à 12,4 Å. On procède de la même manière pour le recouvrement à deux couches et le taux d'espacements à 15,4 Å. L'espacement d_{001} apparent est déterminé à partir des graphiques de BROWN et MAC EWAN.

La figure 5 représente la courbe théorique de variation de l'espacement d_{001} apparent en fonction de la teneur en eau (la courbe discontinue correspond au calcul effectué pour le recouvrement simultané des surfaces externes et internes).

La confrontation des figures 3 et 5 appelle les conclusions suivantes :

— aucune des quatre courbes expérimentales ne répond exactement au processus théorique de la figure 4 ;

— les courbes des montmorillonites Li et Na sont très différentes de la courbe théorique, quelle que soit la teneur en eau ;

— la courbe de la montmorillonite K est analogue aux courbes des montmo-

rillonites Li et Na jusqu'à 8 p. 100 d'eau environ, mais elle est pratiquement confondue avec la courbe théorique au-dessus de 8 p. 100 d'eau ;

— la courbe relative à la montmorillonite Cs ne peut pas être comparée à la courbe théorique, car les espacements interfeuillets restent compris entre 11,7 Å et 12,5 Å.

L'intérêt du schéma théorique proposé apparaît mieux dans la signification que l'on peut donner aux différences observées entre la courbe théorique et les courbes expérimentales :

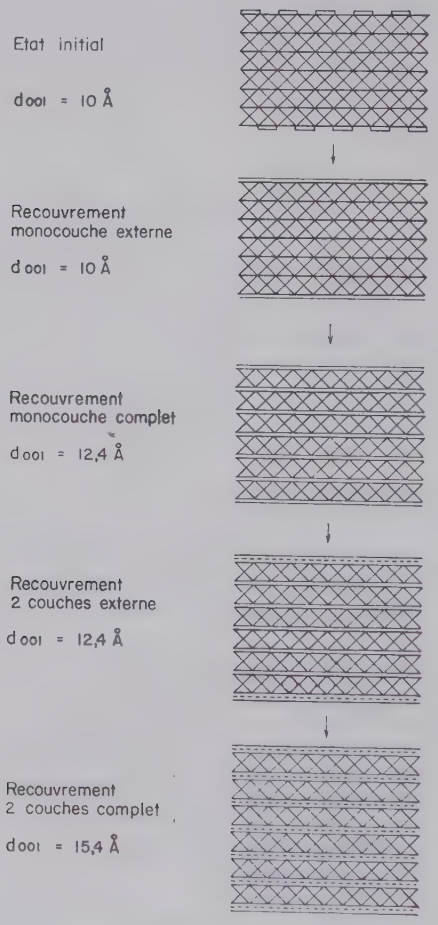


FIG. 4. — *Un processus d'hydratation « idéal » de la montmorillonite.*

1. *Les valeurs expérimentales de l'espacement apparent sont toujours supérieures aux valeurs théoriques.*

Le nombre de feuillets ouverts est donc plus grand que le calcul ne le prévoit.

Deux interprétations possibles :

— la surface réelle occupée par une molécule d'eau n'est pas celle utilisée dans le calcul ;

— les feuillets ouverts ne sont pas totalement recouverts par les molécules d'eau qui constituent seulement des « cales» réparties dans les espaces interfeuillets.

La première interprétation suppose que la surface moléculaire de l'eau varie avec la teneur en eau de l'échantillon et avec la nature du cation interfeuillets (ce qui est en contradiction avec les résultats des mesures diélectriques exposées plus loin).

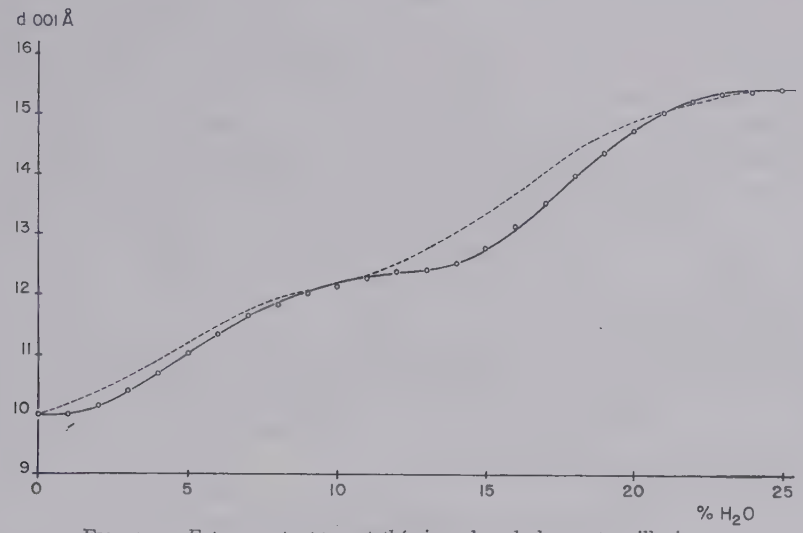


FIG. 5. — *Espacement apparent théorique* d_{001} *de la montmorillonite, en fonction de la teneur en eau*

La deuxième hypothèse est évidemment plus simple et présente en outre l'avantage de rendre compte de l'existence des paliers et des brusques variations du paramètre d_{001}, visibles sur les courbes de la figure 3.

2. *Les courbes expérimentales présentent des paliers pour des valeurs de l'espacement apparent correspondant à des interstratifications.*

A des teneurs en eau comprises entre 3 p. 100 et 8 p. 100, les courbes présentent toutes un palier autour d'une valeur moyenne de l'espacement apparent égale à 11,8 Å.

L'existence d'un palier ne peut être expliquée, dans le cas présent, que par le remplissage progressif d'un nombre constant de feuillets préalablement ouverts.

L'espacement apparent de 11,8 Å signifie que 70 p. 100 seulement des feuillets sont accessibles à l'eau dans la première phase de l'hydratation (c'est une confirmation de la remarque faite, à la fin du précédent paragraphe, au sujet des isothermes d'adsorption d'eau).

On peut finalement admettre que les premières molécules d'eau adsorbées ouvrent un grand nombre de feuillets (mais non la totalité) et forment des « cales » qui maintiennent ces feuillets ouverts. Les surfaces devenues accessibles se remplissent ensuite progressivement.

3. *La formation de la deuxième couche accuse les différences de comportement entre les quatre échantillons.*

— Pour les montmorillonites Li et Na, le passage à 15,5 Å se produit très rapidement. Aucun point singulier n'apparaît sur les courbes pour la valeur de 12,4 Å correspondant théoriquement à l'existence d'une couche homogène ; l'ouverture à 15,5 Å commence donc avant que la totalité des feuillets soit recouverte par une seule couche. Les premières molécules d'eau adsorbées en supplément de la première couche forment à leur tour des cales qui portent l'espacement à 15,5 Å, sans que le recouvrement soit total. Le deuxième palier (entre 14 % et 20 % d'eau adsorbée) correspond au remplissage des espaces disponibles.

— La montmorillonite potassique s'hydrate beaucoup plus régulièrement que les deux précédentes et passe à deux couches par feuillets complets.

— La montmorillonite Cs ne dépasse pas l'espacement de 12,5 Å, quelle que soit la teneur en eau. Il y a donc à partir d'une certaine tension de vapeur, accumulation d'eau sur les surfaces externes des particules cristallines.

Le mécanisme de formation de la deuxième couche d'eau interfeuillets montre que la stabilité de la première couche varie avec la nature du cation compensateur et fait apparaître une zone d'hydratation dans laquelle coexistent des espacements à 10 Å, 12,5 Å, et 15,5 Å. Cette zone ne peut être étudiée que sur la base d'une intersratification triple, il sera nécessaire d'en tenir compte dans l'interprétation de certaines propriétés du système argile-eau.

3. Résumé synthétique des observations

L'interprétation des isothermes d'adsorption d'eau et des diagrammes de diffraction de rayons X pose le problème du mécanisme de l'hydratation de la montmorillonite, dans ses relations étroites avec le cation compensateur.

Le tableau 4 rassemble un certain nombre de résultats qui pourront servir de base à la discussion entreprise dans ce paragraphe.

TABLEAU 4

Cation saturant la C. E.	Rayon du cation Å	d_{001} des échantillons séchés à 130°C, en Å	Nombre limite de couches d'hydratation	$E_1 - E_L$ cal·mole^{-1}	E_1 cal·mole^{-1}	Énergie d'hydratation du cation en solution kcal·ion^{-1}
Li	0,60	10	> 4	1 700	12 250	136
Na	0,95	10	> 4	440	10 990	114
K	1,33	10	= 4	330	10 880	94
Cs	1,69	11,7	= 1	670	11 220	80

a) *Nature des isothermes d'adsorption d'eau*

La comparaison des figures 1, 2 et 3 permet de constater que l'équation de B. E. T. s'applique au cas de l'adsorption de l'eau par la montmorillonite dans des limites de pressions de vapeur d'eau correspondant, non seulement au recouvrement

de la surface externe, mais également à la formation d'une couche dans les espaces interfeuillets. Tout se passe donc comme si l'eau interfeuillets était adsorbée physiquement sur une surface libre. Cette conclusion apparemment surprenante peut, toutefois, trouver une explication :

La surface active d'adsorption n'est pas simplement formée par les oxygènes des couches silicatées, c'est en réalité l'ensemble cation-feuillet qui détermine les processus d'adsorption.

Les premières molécules d'eau mises en présence du minéral sont énergiquement adsorbées et provoquent son ouverture en jouant un rôle de « cales » ; il en résulte une diminution brusque de la cohésion interfeuillets. Par suite, le remplissage complet des espaces interfeuillets met en jeu des énergies plus faibles que celles nécessaires à la fixation des premières molécules d'eau, et l'adsorption de « remplissage » se produit autour des molécules d'eau constituant les cales interfeuillets.

Cette interprétation a l'avantage de rendre compte des similitudes de cette adsorption avec une adsorption physique multimoléculaire :

— la valeur E_1 de l'énergie d'adsorption est voisine de l'énergie de liquéfaction de la vapeur d'eau ;

— la surface d'adsorption est accessible grâce aux cales constituées par les premières molécules fixées et peut donc être considérée comme libre ;

— l'adsorption peut être considérée comme multimoléculaire dans la direction parallèle au plan des feuillets.

Les limites d'application de l'équation de B. E. T. à la formation de la première couche d'eau sont dues aux différences fondamentales existant entre les mécanismes de formation de cette première couche et ceux des couches suivantes. Les énergies d'interaction cation-eau et les énergies de cohésion interfoliaires sont en effet considérablement modifiées par la présence de la première couche.

b) *Mécanismes de l'hydratation*

La variété des comportements de la montmorillonite vis-à-vis de l'eau peut être attribuée d'une part, aux différences d'affinité cation-eau et d'autre part, à l'intervention directe du cation dans les forces de cohésion interfeuillets.

Lorsqu'une molécule d'eau pénètre entre deux feuillets, elle doit vaincre les forces de cohésion existant entre ces feuillets. La plus ou moins grande facilité de l'hydratation résulte donc de la concurrence entre deux processus mettant en jeu :

1° une énergie d'attraction E_A des molécules d'eau, qui comprend à la fois l'énergie d'interaction cation-eau, et l'énergie due à des interactions entre les molécules d'eau et les feuillets (par exemple, dans les relations des molécules d'eau avec les hydroxyles du réseau) ;

2° une énergie de cohésion interfeuillets E_c, qui résulte à la fois du rôle du cation et de l'existence de forces de liaisons entre feuillets adjacents.

Le bilan énergétique conduit à une espression schématique de l'énergie d'adsorption E_i des molécules d'eau :

$$E_i = E_A - E_c \qquad (4)$$

Pour la première couche adsorbée, l'énergie E_1 du tableau 4 est ainsi l'énergie d'adsorption de « remplissage ».

Le rôle du cation se manifeste à la fois dans les termes E_A et E_c de l'expression (4):

— l'énergie d'interaction cation-eau est d'autant plus élevée que le diamètre du cation est faible (tabl. 4 dernière colonne). Cette énergie est pourtant différente de celle que l'on peut évaluer dans une solution, car si le cation « s'enfonce » dans la structure, son action sur les molécules d'eau superficielles peut devenir très faible.

— La faiblesse des liaisons interfeuillets des phyllites gonflantes est attribuée au mode de répartition des cations interfoliaires. Les cations monovalents sont logés au niveau des cavités hexagonales proches des charges de substitution, ils appartiennent donc préférentiellement à un feuillet (situation dissymétrique). Il en résulte un affaiblissement de la liaison du cation à l'autre feuillet. La dissymétrie doit être d'autant plus accusée que le diamètre du cation est faible, et par conséquent la cohésion interfeuillets doit être d'autant plus faible que le cation est petit.

En résumé, la pénétration de l'eau dans les espaces interfeuillets des échantillons de montmorillonite étudiés, est régie par quatre conditions principales :

1° la cohésion interfeuillets est plus faible avec le lithium (en raison de sa petite taille) et le césium (en raison de l'espacement interfeuillets initial de 11,7 Å), qu'avec le sodium et le potassium;

2° l'affinité eau-cation est plus faible pour le lithium (qui est le plus enfoncé dans le réseau) et le césium (qui est le plus volumineux) que pour le sodium et le potassium;

3° l'accroissement de la distance interfeuillets diminue l'énergie de cohésion E_c;

4° l'hydratation des cations par les premières molécules d'eau adsorbées diminue l'interaction cation-eau pour les molécules adsorbées ultérieurement, et affaiblit, par un effet d'écran, le rôle du cation dans la cohésion interfeuillets.

En tenant compte de ces quatre conditions, nous pouvons proposer, au moins qualitativement, une interprétation des mécanismes de l'hydratation.

α) Les premières molécules d'eau adsorbées provoquent une brusque diminution de E_c, sans que E_A varie sensiblement, ce qui entraîne l'ouverture rapide des feuillets sans remplissage complet. L'ouverture est d'autant plus rapide, et l'adsorption initiale d'autant plus forte, que la cohésion interfeuillets est faible et l'affinité cation-eau élevée.

Les isothermes d'adsorption (fig. 1) et les courbes d'ouverture des feuillets (fig. 3) sont en parfait accord avec cette conséquence des quatre conditions énoncées plus haut, puisque l'adsorption initiale d'eau par la montmorillonite est beaucoup plus forte pour le Li et le Cs, que pour le Na et le K.

β) Le passage de l'espacement interfeuillets de 10 Å à 12,4 Å puis à 15,5 Å, et l'hydratation des cations, diminuent la valeur de E_c. L'effet d'écran des molécules d'eau est d'autant plus important que la taille du cation est faible devant celle des molécules d'eau qui l'entourent, et que le cation est plus « enfoncé » dans le réseau.

L'affaiblissement de la cohésion interfeuillets au cours de l'adsorption est par conséquent plus marqué pour le Li et le Na que pour le K et le Cs (ces derniers ayant une taille égale ou supérieure à celle des molécules d'eau) :

— Si la cohésion interfeuillets devient très faible, E_A garde une valeur supérieure à E_c. Le nombre de couches d'eau adsorbées peut devenir relativement élevé, et l'adsoprtion prend finalement l'allure d'une condensation capillaire. C'est ce qui est observé pour les montmorillonites Li et Na.

— Si la cohésion interfeuillets garde, au cours de l'hydratation, une valeur assez élevée, il peut arriver que E_c devienne égale ou supérieure à E_A. A partir du moment où $E_c \geqslant E_A$, l'adsorption s'arrête. C'est ce qui est observé pour la montmorillonite K à partir de 4 couches d'eau interfeuillets et pour la montmorillonite Cs dès la première couche.

γ) Les mêmes mécanismes peuvent rendre compte du rapide passage des montmorillonites Li et Na de l'état 1 couche à l'état 2 couches, et de la relative stabilité de la montmorillonite K à 1 couche. On a d'ailleurs pu remarquer que le potassium confère à la montmorillonite une plus grande résistance à l'hydratation que les trois autres cations monovalents utilisés. Ce caractère privilégié peut être attribué au volume du cation : le potassium est beaucoup moins engagé dans le réseau que le lithium et le sodium, mais ne gêne pas, comme le césium, la « fermeture » des feuillets ; il peut par conséquent assurer une meilleure cohésion interfeuillets que les autres cations monovalents.

c) *Conclusion*

Les isothermes d'adsorption d'eau et les diagrammes de diffraction de rayons X mettent en relief les caractères particuliers de chacune des associations argile-cation étudiées. Les processus énergétiques mis en jeu soulignent le rôle déterminant du cation dans le comportement du minéral.

Les résultats expérimentaux exposés jusqu'ici concernent des « manifestations extérieures » de l'interaction eau-argile (nature des interstratifiés, rôle du cation, etc.). Les conséquences de cette interaction au niveau même des espaces interfeuillets doivent être recherchées par des méthodes mettant en jeu des « mécanismes » physico-chimiques. C'est l'objet de la deuxième partie du présent travail.

DEUXIÈME PARTIE

DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DE L'EAU ADSORBÉE PAR LA MONTMORILLONITE

CHAPITRE PREMIER

PRINCIPE ET TECHNIQUE DE LA MÉTHODE

1. Choix de la méthode

Les propriétés diélectriques d'un corps dépendent, le plus souvent très étroitement, de divers facteurs physico-chimiques tels que la température, la pression, les impuretés, les défauts de réseau, etc. La mesure des propriétés diélectriques est donc une technique de choix pour l'étude des propriétés structurales mettant en jeu des mouvements ioniques ou moléculaires associés à des défauts de réseau.

On peut ainsi s'attendre, en particulier dans le cas d'une phase adsorbée sur la montmorillonite, à ce que cette méthode apporte, bien que d'une façon indirecte, des renseignements sur la configuration du film moléculaire présent à la surface du solide (structure, défauts de réseau, existence de porteurs de charge libres ou liés).

Les propriétés diélectriques de l'eau liquide ou solide, et de l'eau adsorbée sur divers supports minéraux et organiques, ont de ce fait été déjà abondamment étudiées (voir à ce sujet : M. et R. Freymann, 1954 ; R. Freymann, M. Soutif, 1960 ; J. B. Hasted, 1961 ; M. Kopp, 1964 ; J. Mamy, 1965).

Les principales conclusions à retenir des différents travaux sont les suivantes :

1° l'eau liquide présente un phénomène d'absorption dipolaire à température ordinaire dans le domaine des ondes centimétriques (E. H. Grant et *al.*, 1957) ;

2° la glace pure normale présente une absorption dipolaire dans le domaine des ondes kilométriques. Les impuretés jouent un rôle considérable dans l'altération des effets d'absorption dipolaire et dans l'apparition d'une conductivité (M. Bjerrum, 1952 ; R. P. Auty et R. H. Cole, 1952 ; H. Granicher et *al.*, 1957) ;

3° le changement de phase glace-eau produit une discontinuité des effets d'absorption dipolaire et de conductivité (M. et R. Freymann, 1951) ;

4° l'eau fixée sur les minéraux a été étudiée initialement dans le but de distinguer eau libre, eau de cristallisation et eau adsorbée (M. et R. Freymann, 1951 et R. Freymann, 1952). Par la suite, les mesures diélectriques ont eu pour objet l'étude du comportement physique de l'eau adsorbée (changements de phases, interactions eau-surface) ; les travaux publiés portent sur les cristaux ioniques (J. Lajzerowicz, B. Humbert, 1963 ; J. Lajzerowicz, 1963), les gels de silice (J. Lebot, S. Le Montagner, 1951, 1955 ; M.-T. Rolland, R. Bernard, 1951 ; A. Lebrun et *al.*, 1963) et les argiles.

En ce qui concerne les argiles, les recherches ont eu pour but :

a) l'influence de la nature des surfaces sur les propriétés diélectriques (J. Muir, 1954 ; A. Baron, 1966 ; A. Chapoton, J. M. wacrenier, 1967) ;

b) le rôle du cation échangeable dans l'absorption dipolaire (B. J. Goldsmith, J. Muir, 1960) ;

c) le rôle des surfaces et du cation échangeable dans les mécanismes de conductivité (A. Cremers, 1964 ; G. Poncelet, 1964 ; R. Weiler, 1966).

Les charges localisées que constituent les cations fixés à la surface des feuillets d'argile communiquent à l'eau adsorbée des propriétés diélectriques caractéristiques. Cependant, ni la structure des couches d'eau adsorbée, ni le rôle exact du cation, ni les mécanismes de l'absorption dipolaire et de la conductivité des argiles n'ont encore été précisés de manière satisfaisante. Les conditions expérimentale choisies (teneurs en eau, températures, fréquences) ne permettaient pas d'obtenir les renseignements nécessaires. Nous nous sommes donc efforcé d'explorer de nouveaux domaines, en essayant de définir avec le plus de précision possible, les éléments constitutifs du milieu en relation avec les conditions de chaque expérience.

2. Rappels théoriques

a) *Rôles de la température et de la fréquence*

Les mécanismes de relaxation dipolaire et de conductivité sont fortement dépendants de la température :

— Les variations de température provoquent des modifications des hauteurs des barrières d'énergie, et peuvent par conséquent favoriser ou supprimer les manifestations de certains phénomènes. Il en est ainsi des processus de conductivité, pour lesquels un mécanisme donné peut n'apparaître que dans un domaine limité de températures.

— Les fréquences de relaxation dipolaires ν_c, et les conductivités σ, sont liées à la température par des expressions de la forme :

$$\nu_c = A \exp. - U/kT \text{ (P. Debye, 1929 ; H. Eyring, 1936)}$$
$$\sigma = \sigma_0 \exp. - Q/kT \text{ (M. F. Mott, R. W. Gurney, 1940)}$$

où U et Q sont les énergies d'activation des phénomènes mis en jeu.

L'abaissement de la température provoque par conséquent une diminution des fréquences de relaxation et des conductivités.

Le domaine de températures couvert au cours des expériences doit donc être aussi étendu que possible (comprenant évidemment, dans l'étude de l'eau adsorbée, la zone de transition solide-liquide de l'eau), et la bande de fréquences explorée, aussi large que possible.

En ce qui concerne les propriétés diélectriques de l'eau, les domaines de fréquences intéressants sont situés dans la gamme des ondes centimétriques et dans la gamme des ondes kilométriques. L'absorption dipolaire peut se manifester dans ces deux domaines, mais les processus de pertes par conductivité ionique ne sont, par contre, réellement apparents que dans le domaine kilométrique.

Pour atteindre à la fois des phénomènes d'absorption dipolaire et des phénomènes de conductivité, il faut donc choisir le domaine des basses fréquences.

La conduite des expériences, et la réalisation des mesures, dépendent d'une part, de l'intervalle de variation des températures, et d'autre part, très étroitement, des fréquences du champ électrique alternatif utilisé : les mesures sont faites entre 130°K et 330°K pour des fréquences inférieures à 20 kilocycles par seconde.

b) *Permittivité complexe*

L'argile, conditionnée en hydratation et en température, forme le diélectrique d'un condensateur. Ce diélectrique présente des pertes, dont les origines peuvent être différentes (absorption dipolaire et conductivité, par exemple). La mesure consiste à déterminer la composante conductive G, et la composante capacitive C du circuit parallèle équivalent au condensateur.

Les propriétés du diélectrique sont résumées dans l'expression de sa permittivité complexe.

Lorsqu'un condensateur avec pertes est relié à une tension sinusoïdale V de pulsation ω un courant de perte i_p s'ajoute au courant de charge i_c, au total :

$$i = i_p + i_c \tag{5}$$

Pour le circuit parallèle G, C équivalent :

$$i_p = VG, \; i_c = Vj C\omega$$

donc $$i = V(G + jC\omega) \tag{6}$$

Si Z est l'impédance du condensateur :

$$Z = \frac{1}{G + jC\omega} \tag{7}$$

soit, d'autre part, ε^* la permittivité globale du diélectrique, et C_0 la capacité du condensateur vide, on peut alors écrire :

$$Z = \frac{1}{jC_0\varepsilon^*\omega} \tag{8}$$

des équations (7) et (8) il vient :

$$jC_0\varepsilon^*\omega = G + jC\omega$$

en divisant les deux membres par $jC_0\omega$, on obtient

$$\varepsilon^* = \frac{C}{C_0} - j\frac{G}{C_0\omega} \tag{9}$$

que l'on peut écrire

$$\boxed{\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''} \tag{10}$$

avec

$$\boxed{\varepsilon' = \frac{C}{C_0}} \qquad \boxed{\varepsilon'' = \frac{G}{C_0\omega}}$$

ε' apparaît comme étant la constante diélectrique réelle du condensateur.
ε'', proportionnel à la conductivité G est appelé facteur de perte.

$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{G}{C\omega} = \frac{ip}{ic}$ est le rapport du courant de perte au courant de charge, il est appelé facteur de dissipation, ou tangente de l'angle de perte δ. Le courant total qui traverse le condensateur est en avance de $\left(\frac{\pi}{2} - \delta\right)$ sur la tension.

Le déplacement électrique D et le champ électrique E sont liés par la relation :

$$D = \varepsilon^* \cdot E \qquad (11)$$

Le déplacement électrique D dans le diélectrique est déphasé d'un angle δ par rapport au champ électrique E, c'est-à-dire que si :

$$E = E_0 \cdot e^{j\omega t} \qquad (12)$$

$$D = D_0 \cdot e^{(j\omega t - \delta)} \qquad (13)$$

d'où

$$E_0 \cdot e^{j\omega t} = \varepsilon^* \cdot D_0 \cdot e^{(j\omega t - \delta)} \qquad (14)$$

et enfin :

$$\varepsilon'' = \frac{D_0}{E_0} \sin \delta \quad \text{et} \quad \varepsilon' = \frac{D_0}{E_0} \cos \delta \qquad (15)$$

à partir de ces deux dernières expressions, on peut démontrer que l'énergie totale dissipée par unité de volume du condensateur est (C. J. F., Bottcher 1952) :

$$\boxed{W = \frac{\omega E_0^2}{8\pi} \varepsilon''} \qquad (16)$$

La plupart des résultats expérimentaux seront présentés à l'aide des valeurs de ε' et de ε''. L'ensemble des équations (1) à (16) éclaire la signification de ces deux paramètres, mais l'équation (16) montre que le terme ε'' est particulièrement intéressant, parce qu'il représente une perte globale d'énergie dans le diélectrique. Cette perte globale d'énergie est généralement due à la coexistence de plusieurs phénomènes qu'il est évidemment important de pouvoir différencier.

c) *Signification des mesures*

L'argile constitue un diélectrique hétérogène formé de grains juxtaposés. Chaque grain est lui-même un empilement de feuillets entre lesquels s'interposent un nombre variable de couches d'hydratation.

Étant donné la complexité du milieu, il ne semble pas possible, *a priori*, d'atteindre isolément les manifestations des différents phénomènes qui peuvent être provoqués par l'établissement d'un champ électrique variable entre les plaques du condensateur.

Parmi ces phénomènes, il faut citer principalement [1] :

— l'Absorption Dipolaire Debye (ADD) liée à des dépenses d'énergie provoquées par les mouvements des dipôles associés à des défauts de réseau ;

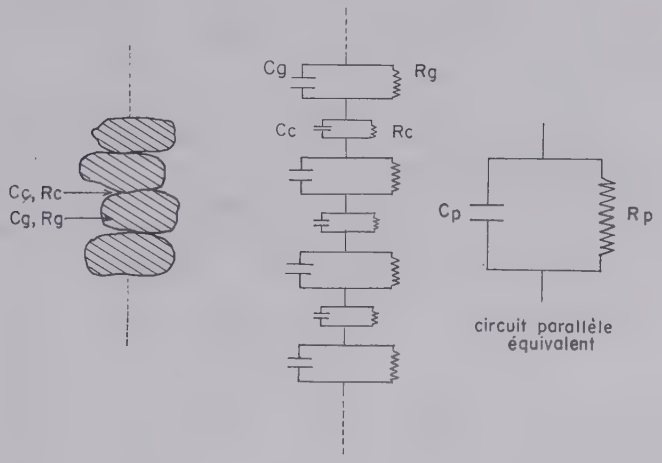
— la conductivité par porteurs libres ;

[1] L'étude de ces différents phénomènes sera reprise plus en détail dans la suite de ce travail.

— l'effet Maxwell-Wagner, associé à la conductivité et qui est une fonction de l'hétérogénéité du milieu. Ses manifestations sont identiques à celles de l'ADD et il prend par conséquent l'allure d'un effet parasite.

L'amplitude de ces différents effets est fonction de la composition du milieu et des facteurs de conditionnement de l'échantillon.

On détermine les composantes ε' et ε'' de la permittivité complexe du minéral, mais les valeurs obtenues définissent une propriété globale. Il est donc important de connaître les éléments du milieu qui jouent le rôle dominant vis-à-vis des propriétés diélectriques. On peut, pour cela, essayer de décrire un schéma électrique équivalent au système constitué par l'association des particules d'argile. De tels schémas existent déjà pour des diélectriques de nature comparable, et l'un d'entre eux fournit des renseignements intéressants. Il représente l'équivalent d'un empilement de grains identiques séparés par une zone de contact.



R_c et C_c, Résistance et capacité de contact entre deux grains.

R_g et C_g, Résistance et capacité du grain.

R_p et C_p, Résistance et capacité du circuit parallèle équivalent.

Il faut envisager deux possibilités :

1° Dans le cas d'une poudre sèche comprimée, on peut généralement considérer que :

$$R_c > R_g \quad \text{et} \quad C_c >> C_g$$

L'expression de l'équivalent parallèle R_p, C_p du circuit (C. M. Huggins et A. H. Sharbaugh, 1963) montre alors que pour les fréquences supérieures à 100 Hz :

$$R_p \sim R_g$$
$$C_p \sim C_g$$

Les caractéristiques mesurées sont celles du grain.

2° Si l'on peut admettre que pour un échantillon parfaitement déshydraté, le grain est la particule minérale sèche, il n'en est plus de même si ce grain adsorbe une certaine quantité d'eau. C'est en particulier le cas des argiles, où la quantité d'eau

fixée peut être très importante. Le grain est alors réduit au feuillet, et la zone de contact entre deux grains est constituée par l'eau adsorbée. Il en résulte que :

$$R_g > R_e$$
$$C_g > C_e$$

Et l'expression de l'équivalent parallèle conduit à :

$$R_p \sim R_e$$
$$C_p \sim C_e$$

Les caractéristiques mesurées sont alors celles de l'eau adsorbée.

L'exploitation des mesures sur la base des caractéristiques diélectriques propres de chacun des constituants présente des difficultés pratiquement insurmontables. En particulier, les variations de conductivité en fonction des différents facteurs définissant le milieu ne peuvent s'interpréter simplement, parce qu'elles font intervenir à la fois les variations effectives des conductivités des constituants, mais aussi les variations de composition du milieu, et les variations relatives des conductivités des constituants.

Quoi qu'il en soit, le schéma précédent montre que ce sont essentiellement les propriétés de l'eau qui déterminent le comportement diélectrique de l'ensemble argile-eau. Il est par conséquent possible d'utiliser ces propriétés diélectriques pour étudier les relations cation-eau. C'est-à-dire, l'influence du cation sur les propriétés de l'eau adsorbée, et la variation de ces propriétés au cours de l'hydratation.

3. Technique des mesures

A. — Préparation des échantillons

La montmorillonite, préalablement saturée par les cations monovalents, est finement broyée et tamisée à 50 μ.

300 mg de poudre séchée à l'étuve sont introduits dans un moule cylindrique et pressés à 30 kg/cm². On obtient une pastille compacte de 1 cm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur environ.

Deux pastilles identiques, provenant du même lot d'argile, sont mises en contact, à 20°C, avec la pression de vapeur d'eau d'une solution d'acide sulfurique de densité connue. Le même couple de pastilles sert tout au long d'une série d'expériences à différentes hydratations. L'une des deux pastilles est utilisée pour les mesures diélectriques, et l'autre sert à déterminer les quantités d'eau exactement adsorbées, pour la pression partielle de vapeur d'eau de l'expérience.

Les caractéristiques géométriques de la pastille (diamètre et épaisseur), sont déterminées à chaque expérience.

B. — Dispositif expérimental

Le dispositif de mesure comprend :

— une cellule contenant le condensateur qui peut être refroidi ou chauffé par un dispositif approprié ;

— un ensemble de mesure des caractéristiques du condensateur.

α) *Cellule de mesure.*

La cellule de mesure utilisée est représentée par la figure 6.

La pastille d'argile est pressée entre deux électrodes de laiton poli. Le condensateur ainsi constitué est maintenu dans un tube de téflon. Le tube est placé dans un bloc de laiton dont la masse communique à l'ensemble une inertie thermique satisfaisante.

Deux fils blindés partant des électrodes assurent le raccordement au pont de mesure. Un thermocouple pénètre dans le tube de téflon, au voisinage immédiat de la pastille et permet de déterminer la température du condensateur.

Le bloc de laiton constituant la tête de la cellule est adapté sur une tige de laiton que l'on peut, soit immerger dans l'azote liquide pour refroidir le condensateur jusqu'à 130°K environ, soit chauffer à l'aide d'un enroulement résistant, pour dépasser la température ambiante.

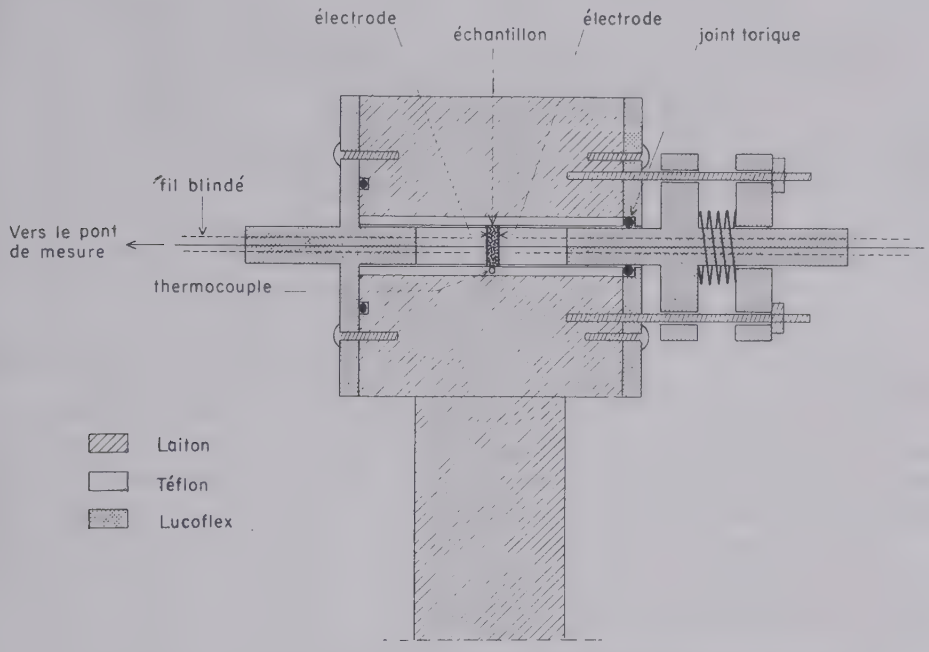


Fig. 6. — *Cellule de mesure des propriétés diélectriques des pastilles d'argile*

β) *Ensemble de mesure des caractéristiques diélectriques*

L'ensemble basses fréquences utilisé comprend :

1° un générateur de tensions alternatives à fréquences variables ;

générateur Wayne-Kerr S 121 (Précision ± 1 p. 100, pour des fréquences comprises entre 100 Hz et 20 kHz) ;

2° un pont de mesure en courant alternatif donnant directement la composante conductive G et la composante capacitive C du circuit parallèle équivalent au condensateur.

Pont Wayne-Kerr B 221.

La figure 7 donne le schéma de principe de ce pont de mesure.

On peut mesurer des valeurs de G comprises entre 10^{-11} et 10^{-1} mho avec une précision de $\pm$ 0,1 p. 100 et des valeurs de C comprises entre 10^{-15} et 10^{-5} farad, avec la même précision de $\pm$ 0,1 p. 100.

3° Un analyseur d'ondes servant de détecteur d'équilibre du pont.

Analyseur Wayne Ker A 321.

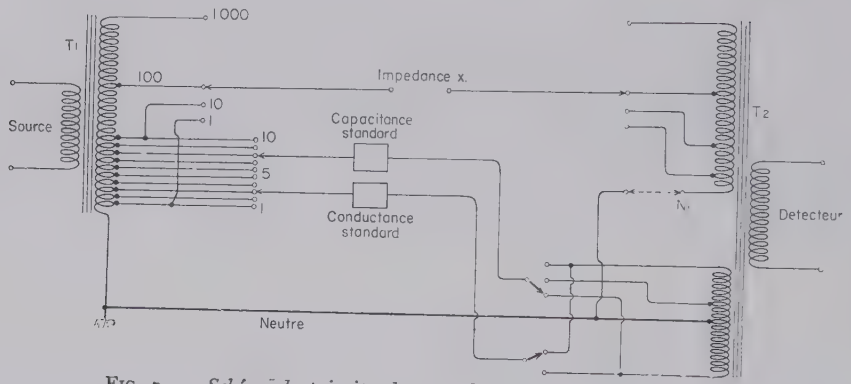


FIG. 7. — *Schéma de principe du pont de mesure Wayne Kerr B. 221*

C. — CONDITIONS ET RÉALISATION DES EXPÉRIENCES

α) *Choix de la tension appliquée au condensateur*

Les tensions (1) fournies par le pont de mesure, varient entre 0 et 30 V pour l'ensemble des gammes de mesures disponibles.

Le choix de la tension est guidé par des exigences en ce qui concerne d'une part, la sensibilité des mesures et leur stabilité dans le temps et d'autre part, la nécessité d'éviter les effet d'électrodes et de rester au-dessous du seuil à partir duquel la conductivité devient une fonction du champ appliqué.

Aux très basses températures, une variation de tension de 30 mV à une dizaine de volts ne modifie pratiquement pas l'équilibre du pont (même à la plus basse fréquence utilisée, 300 Hz), mais la sensibilité de la mesure est insuffisante au-dessous de 300 mV.

A température ambiante, l'influence de la tension sur l'équilibre du pont est surtout sensible aux basses fréquences (0,3 à 2 kHz).

La stabilité de l'équilibre du pont dans le temps est satisfaisante pour des tensions inférieures à 0,5 V, mais insuffisante au-dessus. Il se produit vraisemblablement, à mesure que la tension croît (et surtout à basse fréquence) un accroissement des effets de polarisation au niveau des électrodes.

La tension de 300 mV finalement choisie (correspondant à un champ de 1,5 $V \cdot cm^{-2}$ dans les pastilles d'argile) assure, à la fois, une stabilité d'équilibre du pont et une sensibilité de détection satisfaisantes.

(1) Toutes les valeurs données sont des tensions efficaces.

β) *Conduite d'une expérience*

La pastille d'argile étant placée dans la cellule, le bloc de laiton est refroidi à 130°K, par immersion de la tige support dans l'azote liquide. Le support est ensuite maintenu dans un vase de DEWAR, et on laisse l'ensemble revenir lentement à la température ambiante.

Lorsque la température ambiante est atteinte, on chauffe jusqu'à environ 330°K.

Au cours du réchauffement total, les caractéristiques du condensateur sont déterminées pour six fréquences comprises entre 0,3 et 10 kHz.

L'expérience dure au total 5 heures, pour l'intervalle de températures exploré, ce qui correspond à un réchauffement de 40° par heure.

γ) *Précision des mesures*

1. *Capacité et conductivité.*

La précision sur les valeurs fournies par le pont de mesure a été donnée précédemment, il faut encore estimer les erreurs introduites par le montage utilisé.

— Capacité par rapport à la masse : elle est nulle pour le pont de mesure utilisé.

— Effets de bords : pour des armatures supposées infiniment minces, et de dimensions égales à celles de l'échantillon, les effets de bords introduisent une capacité supplémentaire C_b.

Si P est le périmètre des électrodes et t la distance qui les sépare (A. R. VON HIPPEL, 1961) :

$$\frac{C_b}{P} = -\,0{,}037 + 0{,}045 \log \frac{P}{t}\ \mu\mu F/cm.$$

si l'on prend

$$t = 0{,}20\ cm \qquad P = \pi\ cm$$
$$C_b = 0{,}050\ \mu\mu F.$$

Les valeurs les plus faibles mesurées sur les pastilles d'argile sont de l'ordre de 2 $\mu\mu$F, l'erreur maximum est donc de 2,5 p. 100, mais généralement beaucoup plus faible.

— Pertes par conductivité : armatures séparées par de l'air, et distantes de 2 mm, le condensateur ne présente pas de pertes mesurables, celles-ci sont donc inférieures à 10^{-11} mho.

— Les mesures étant faites au cours du réchauffement, les erreurs les plus importantes sont dues à la rapidité avec laquelle doit être assurée la recherche de l'équilibre du pont.

2. *Température.*

Les écarts entre les températures mesurées dans le téflon, au voisinage de la pastille d'argile, et celles fournies par un thermocouple introduit dans la pastille elle-même, ne dépassent pas le demi-degré.

Compte tenu des erreurs de lecture du millivoltmètre, les températures sont déterminées avec une précision de l'ordre du degré.

δ) *Effets parasites.*

On a montré, au cours d'un précédent paragraphe, les difficultés renccontrées dans l'interprétation des mesures. Un obstacle supplémentaire peut être dû à l'apparition d'effets parasites qui sont susceptibles de perturber plus ou moins fortement les phénomènes étudiés. Les deux principaux sont présentés brièvement.

1. *L'effet Maxwell-Wagner.*

L'accumulation des charges au niveau des surfaces de séparation des différents constituants du diélectrique produit une polarisation interfaciale. Celle-ci donne lieu à un phénomène d'absorption diélectrique dont les caractéristiques sont très voisines de celles d'une absorption dipolaire (K. W. WAGNER, 1914).

La conductivité de l'eau libre entourant les solides a souvent une valeur telle qu'une relaxation du type Maxwell-Wagner peut se produire dans le domaine des ondes kilométriques.

Il est donc nécessaire de trouver des critères permettant de distinguer sans ambiguïté l'absorption dipolaire de l'effet Maxwell-Wagner.

L'influence de la température, de la fréquence, et de la teneur en eau des échantillons sur les temps de relaxation observés, peut généralement permettre de lever le doute.

2. *Des effets d'électrodes.*

Ils peuvent comprendre :

— un phénomène de polarisation aux électrodes, dont le mécanisme est mal connu, et les effets difficilement prévisibles. Ces derniers dépendent de la nature des électrodes, de la valeur et de la fréquence du champ appliqué, et de la nature du diélectrique ;

— des phénomènes d'électrolyse au contact métal-échantillon.

Pour apprécier l'importance de ces effets dans le cas des mesures sur les argiles, on a procédé à des séries de mesures sur des échantillons de différentes teneurs en eau, dans les 3 conditions suivantes :

— le diélectrique est isolé des 2 électrodes par une mince feuille de téflon (méthode « sandwich », R. ARNOULT et *al.*, 1965 ; P. DANSAS et *al.*, 1966);

— le diélectrique est isolé d'une seule électrode;

— le diélectrique n'est pas isolé des électrodes.

Compte tenu des caractéristiques de l'isolant, on peut calculer les caractéristiques du diélectrique dans les deux premiers systèmes, et comparer les valeurs obtenues à celles mesurées avec le diélectrique non isolé.

Les écarts des valeurs calculées avec les valeurs mesurées ne dépassent généralement pas quelques pour cent.

Étant donné que le but des expériences sur les argiles n'est pas de déterminer les valeurs absolues des constantes diélectriques, mais d'observer leurs variations en fonction des différents facteurs mis en jeu, on peut tenir les effets d'électrodes pour négligeables.

4. Conclusion du chapitre I

La méthode choisie et ses conditions d'application sont maintenant connues ; mais il semble important, avant de présenter l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus, de dégager les points essentiels de ce chapitre.

Le milieu étudié constitue un diélectrique hétérogène comprenant :

1° une phase solide à l'état divisé, présentant une densité de charges superficielles élevée, compensée par la présence de cations monovalents;

2° une phase adsorbée formée de molécules d'eau soumises à des contraintes importantes par suite de la présence des cations.

Théoriquement, les trois constituants du milieu : l'argile, les cations et l'eau, peuvent jouer un rôle dans les propriétés diélectriques de l'ensemble.

Le réseau silicaté, en raison des fréquences utilisées, ne peut avoir qu'un rôle passif, et par suite les phénomènes intéressants sont localisés à la surface des cristallites, c'est-à-dire au niveau du film d'eau. Ce sont précisément les propriétés de ce film d'eau qui sont déterminantes dans les caractéristiques diélectriques du système.

On peut s'attendre à rencontrer les types d'effets suivants :

— des effets de conductivité par porteurs libres.

Les cations, qui peuvent éventuellement jouer un rôle de porteurs de charges, perturbent la structure des couches d'eau adsorbée. Ils favorisent ainsi la création ou le déplacement de défauts de charges (protons ou lacunes) responsables de la conductivité.

— des effets d'absorption dipolaire dus à des mouvements de rotation des molécules adsorbées.

— des effets du type Maxwell-Wagner, dus à l'hétérogénéité du diélectrique.

— des effets liés à des changements de phase puisque le domaine de températures couvert comprend la zone de transition solide-liquide de l'adsorbat.

Étant données les difficultés d'interprétation de ces différents phénomènes ce sont essentiellement les aspects globaux des mesures diélectriques qui seront exposés au cours du prochain chapitre. Nous nous sommes cependant efforcé de différencier et d'analyser les mécanismes élémentaires associés dans ces effets globaux.

Nous nous sommes enfin attaché à évaluer l'influence de la nature des cations compensateurs et des états d'hydratation sur le comportement diélectrique de la montmorillonite.

CHAPITRE II

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Nous présentons dans ce chapitre, l'ensemble des résultats expérimentaux des mesures diélectriques sans en aborder immédiatement l'interprétation. Cette dernière, appuyée sur les travaux de BJERRUM et de GRANICHER, sera donnée séparément dans le chapitre III, afin de nous permettre par la suite une confrontation et une liaison plus aisées avec les résultats obtenus par les autres techniques utilisées dans ce travail.

Le tableau 5 résume les principaux résultats des mesures des propriétés diélectriques des différents échantillons de montmorillonite.

1. Présentation des données

Différentes représentations graphiques permettent de faire apparaître les aspects les plus significatifs des mesures de propriétés diélectriques.

a) *Pertes diélectriques globales*

Les figures 8 et 9 résument, pour une fréquence de 1 000 Hz et à des températures de + 20°C et — 50°C, l'évolution de la conductivité globale des différents échantillons de montmorillonite, en fonction de la teneur en eau.

L'aspect et la distribution des courbes sont les mêmes aux cinq autres fréquences utilisées. Cependant, la conductivité d'un système déterminé croît avec la fréquence, mais ce fait ne modifie pas l'interprétation d'ensemble des résultats expérimentaux.

— La teneur en eau désignée par 0 p. 100 correspond en fait à des traces qu'il est impossible d'éliminer sans risquer de modifier la structure du réseau cristallin. Ces traces sont vraisemblablement responsables des différences de conductivité qui apparaissent dès l'origine, entre les quatre échantillons.

— A une teneur en eau donnée, la conductivité de la montmorillonite varie suivant la nature du cation échangeable.

Avec les cations monovalents, on observe le classement :

$\sigma_{Cs} < \sigma_{K} < \sigma_{Na}$ qui suit l'ordre de décroissance des rayons ioniques. Cependant, le lithium fait exception puisque la conductivité qui lui correspond est, en particulier aux basses teneurs en eau, voisine de celle du césium (rappelons qu'en ce qui concerne la cohésion interfeuillets, un rapprochement a été également signalé entre les montmorillonites Li et Cs).

— Au-dessus de 25 p. 100 d'eau adsorbée, la conductivité paraît tendre vers une valeur limite maximum. C'est en effet ce qui a été observé par R. WEILER (1966) sur les mêmes systèmes argile-cation : aux teneurs en eau comprises entre 30 p. 100

et 50 p. 100, la conductivité est sensiblement constante, et lorsque la teneur en eau dépasse 50 p. 100, la conductivité décroît. L'eau libre qui constitue alors une part importante du milieu, a des propriétés très différentes de l'eau adsorbée (en particulier, sa conductivité est beaucoup plus faible), et forme un obstacle aux transferts de charges entre particules d'argile.

— Si la présence de l'eau libre est bien responsable de la limite atteinte par la conductivité du milieu, cela signifie que cette conductivité est essentiellement due aux propriétés particulières des molécules d'eau constituant les premières couches d'eau adsorbée. Ce rôle ne peut en effet être attribué aux cations dont la mobilité est vraisemblablement très faible aux basses teneurs en eau.

b) *La représentation* $\log \varepsilon'' = f(1/T)$

Les fonctions $\log \varepsilon'' = f(1/T)$ (ou $\log \sigma = f(1/T)$, on passe de l'une à l'autre par une simple translation d'ordonnée puisque $\sigma = \omega \varepsilon''$) permettent de mettre en évidence des zones de températures où les conductivités suivent une loi du type :

$$\sigma = \sigma_0 \, e^{-Q/kT} \qquad (17)$$

Cette relation a la forme générale de l'équation des conductivités résultant d'un déplacement de charges libres.

Q est l'énergie d'activation nécessaire pour la migration du porteur de charge, σ_0 un terme constant, et T la température absolue.

D'après l'équation (17), la fonction $\log \varepsilon'' = f(1/T)$ est une droite.

Les figures 10 à 13 donnent les courbes représentatives des fonctions $\log \varepsilon'' = f(1/T)$ pour la montmorillonite, à une fréquence de 1 000 Hz, et pour des états d'hydratation correspondant à des humidités relatives comprises entre 0 p. 100 et 100 p. 100 (l'aspect général des courbes est analogue pour les autres fréquences utilisées).

La figure 14 (dérivée de la fig. 12) permet de résumer cette évolution, et de dégager les principales indications fournies par la représentation logarithmique du facteur de perte :

— les courbes 14-1 et 14-2 (qui correspondent respectivement à des teneurs en eau de 1 p. 100 et de 2 p. 100) comportent deux parties linéaires qui traduisent l'existence de deux mécanismes de conductivité formulables par une équation du type (17), mais mettant en jeu deux énergies d'activation différentes Q_1 et Q_2 ;

— l'augmentation de la teneur en eau (courbe 14-3, teneur en eau de 4 p. 100) fait apparaître, à basse température, un phénomène à maximum superposé à la conductivité, et au-dessus de 273°K une nouvelle partie linéaire ;

— la courbe 14-4 (teneur en eau 12 p. 100) révèle un nouveau phénomène à maximum, à moyenne température ;

— la courbe 14-5 (teneur en eau 20 p. 100) ne révèle pratiquement plus de phénomènes d'absorption à basse température, mais les trois parties linéaires sont maintenues, et un saut de conductivité se manifeste au voisinage de 273°K.

Cette évolution des courbes en fonction de la teneur en eau est sensiblement la même pour les quatre échantillons de montmorillonite. L'influence du cation échan-

Échantillon	Montmorillonite Li			Montmorillonite	
Phénomène observé	Domaine de températures (°K)	Teneur en eau (%)	Énergie d'activation	Domaine de températures (°K)	Teneur en eau (%)
Absorption dipolaire	~ 200	2 à 6	0,48 *eV* 11 kcal·mole^{-1}	~ 175	2 à 10
Conductivité	130 à 230	0 à 20	0,15 *eV* 3,5 kcal·mole^{-1}	130 à 230	0 à 20
	200 à 273	0 à 20	à 5 % d'eau : 0,40 *eV* 9 kcal·mole^{-1}	200 à 273	0 à 20
	> 273	5 à 20	à 20 % d'eau : 0,26 *eV* 6 kcal·mole^{-1}	> 273	5 à 20
Effet Maxwell-Wagner	> 200	5 à 20 effet maximum à 18		> 200	5 à 20 effet maximum à 18

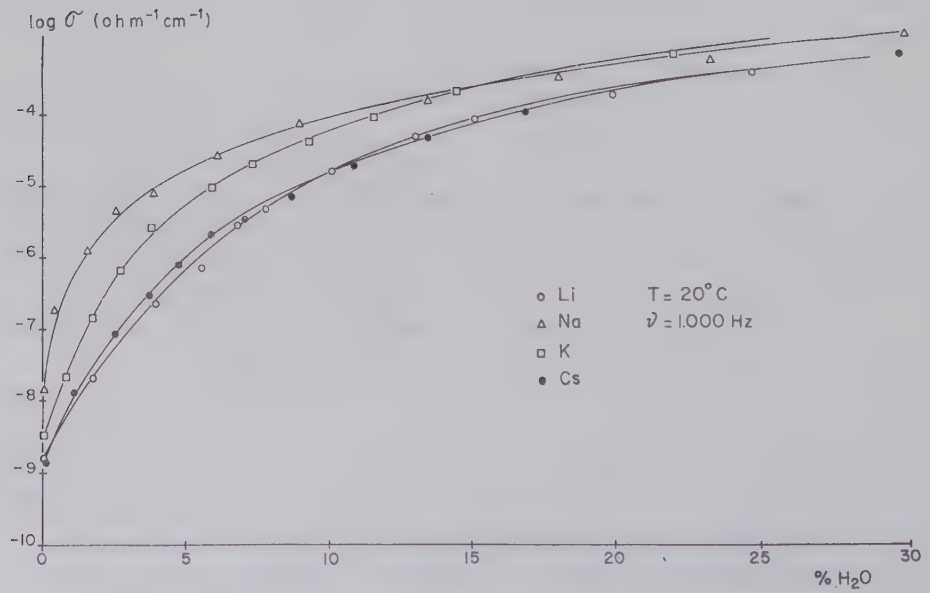


FIG. 8. — *Conductivité globale de montmorillonite en fonction de la teneur en eau*

AU 5

Na	Montmorillonite K			Montmorillonite Cs		
Énergie d'activation	Domaine de températures (°K)	Teneur en eau (%)	Énergie d'activation	Domaine de températures (°K)	Teneur en eau (%)	Énergie d'activation
0,61 *e*V 14 kcal·mole^{-1}	~ 170	4 à 18	0,55 *e*V 12,5 kcal·mole^{-1}	Absorption dipolaire très faible		
0,15 *e*V 3,5 kcal·mole^{-1}	130 à 230	0 à 20	0,15 *e*V 3,5 kcal·mole^{-1}	130 à 230	0 à 20	0,15 *e*V 3,5 kcal·mole^{-1}
à 5 % d'eau : 0,46 *e*V 10,5 kcal·mole^{-1}	200 à 273	0 à 20	à 5 % d'eau : 0,44 *e*V 10 kcal·mole^{-1}	200 à 273	0 à 20	à 5 % d'eau : 0,42 *e*V 9,6 kcal·mole^{-1}
à 20 % d'eau : 0,22 *e*V 5 kcal·mole^{-1}	> 273	5 à 20	à 20 % d'eau : 0,20 *e*V 4,5 kcal·mole^{-1}	> 273	5 à 20	à 20 % d'eau : 0,24 *e*V 5,5 kcal·mole^{-1}
	> 200	5 à 20 effet max. à 19		> 200	5 à 20 effet max. à 18	

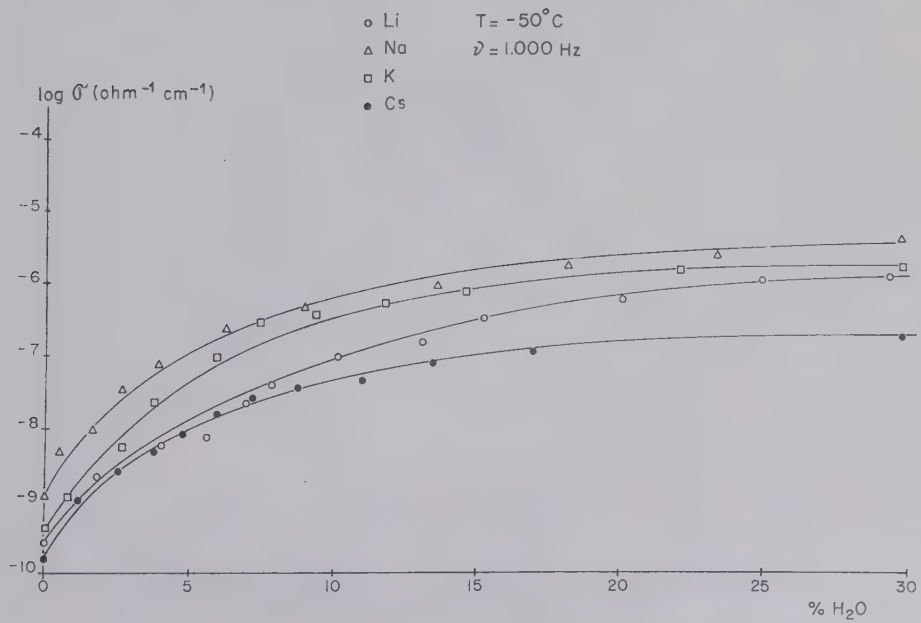


FIG. 9. — *Conductivité globale de la montmorillonite en fonction de la teneur en eau*

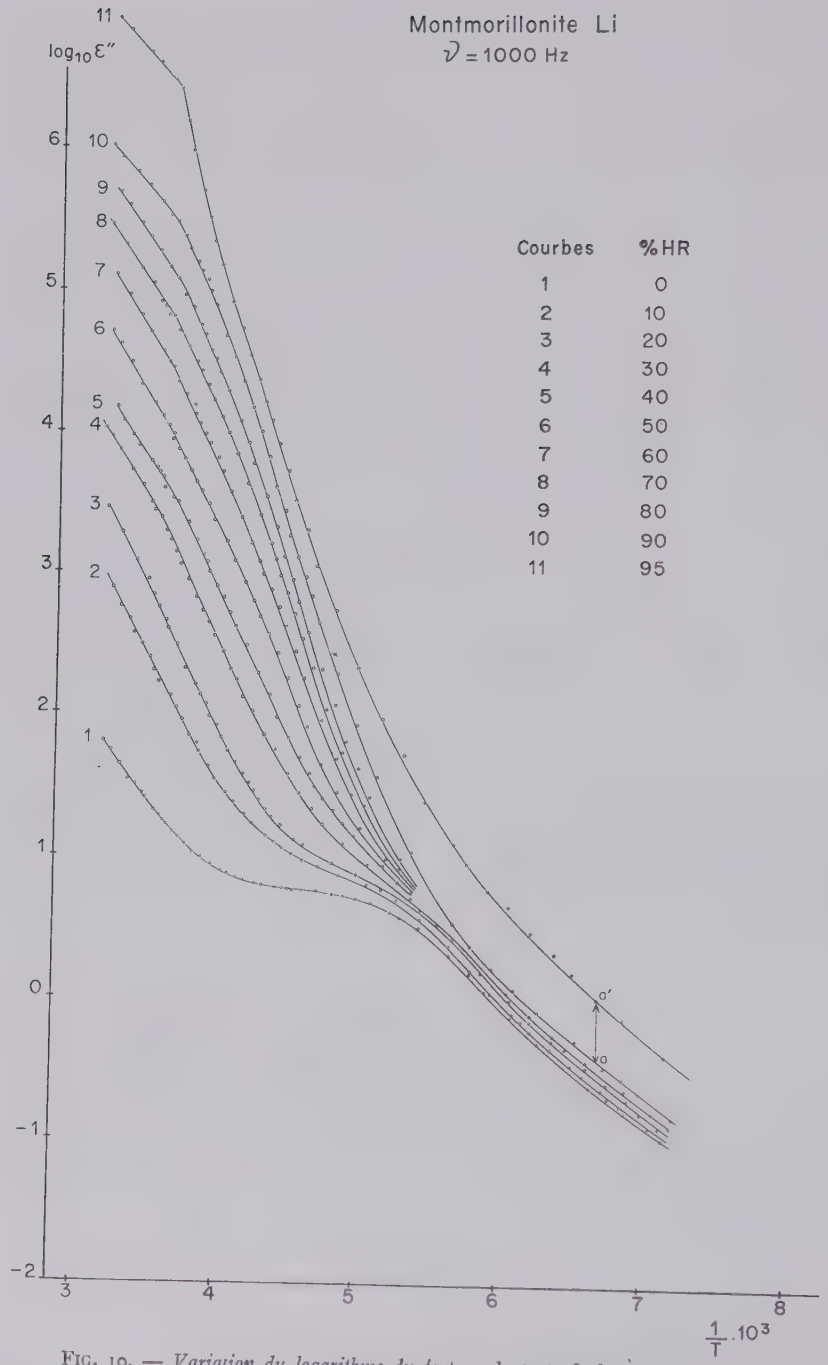


FIG. 10. — *Variation du logarithme du facteur de perte de la montmorillonite Li en fonction de l'inverse de la température absolue*

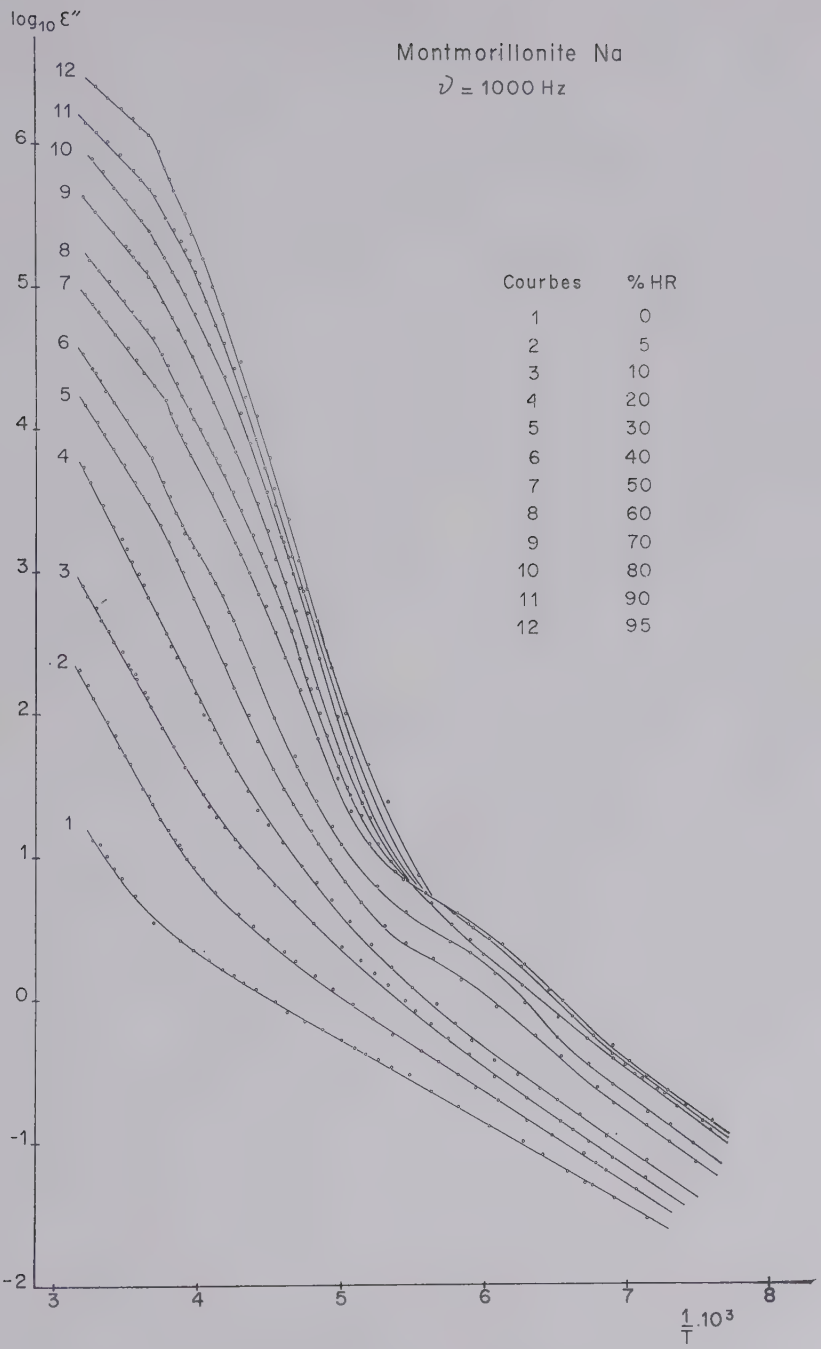


FIG. 11. — *Variation du logarihme du facteur de perte de la montmorillonite Na en fonction de l'inverse de la température absolue*

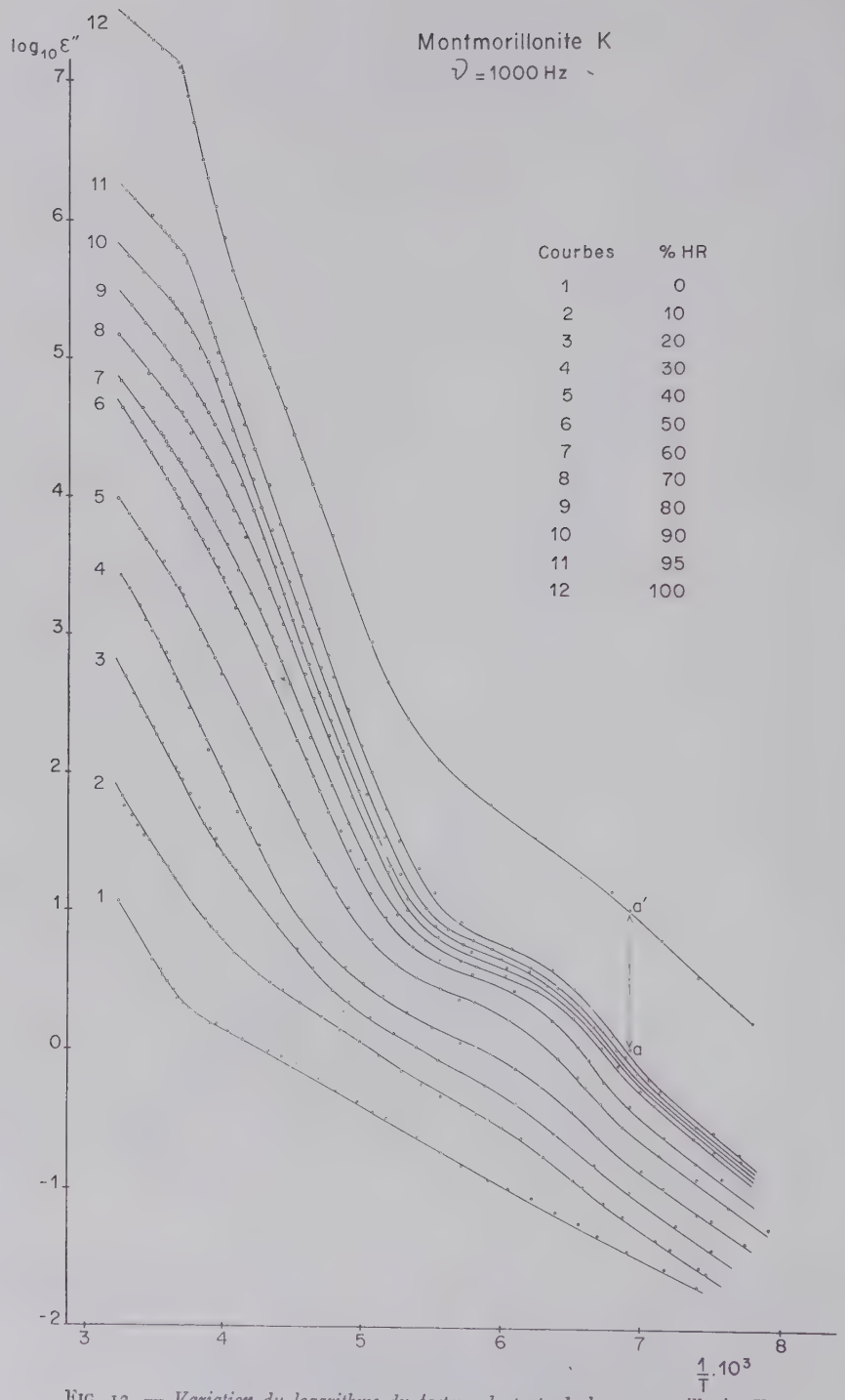


FIG. 12. — *Variation du logarithme du facteur de perte de la montmorillonite K en fonction de l'inverse de la température absolue*

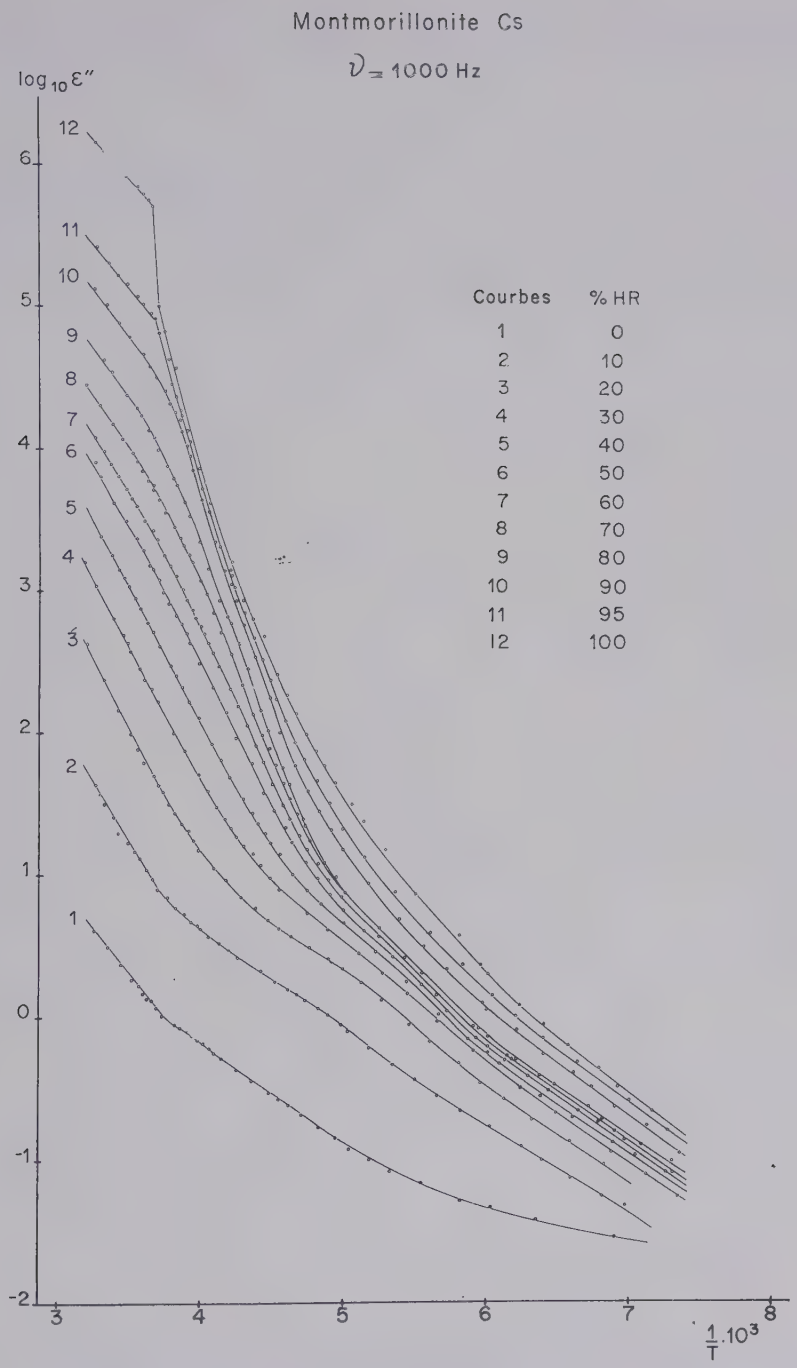


FIG. 13. — *Variation du logarithme du facteur de perte de la montmorillonite Cs en fonction de l'inverse de la température absolue*

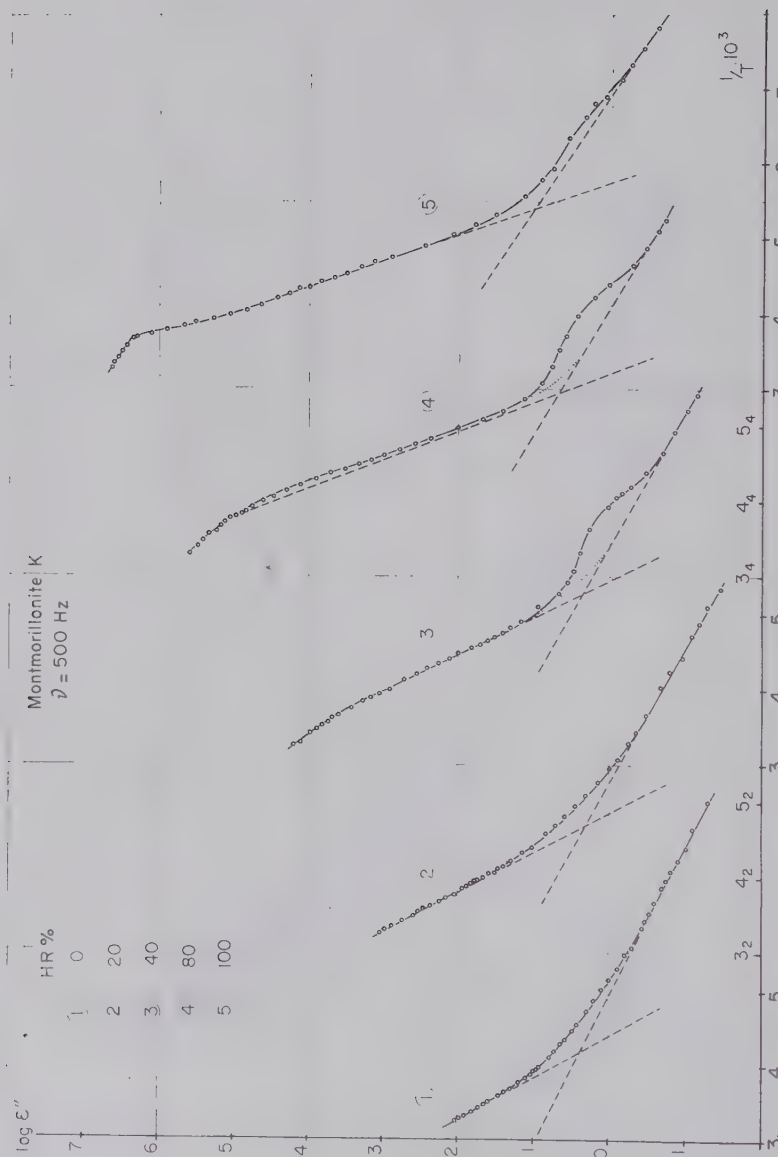


FIG. 14. — *Influence de la teneur en eau sur la variation du facteur de perte*

geable, se manifeste dans la distribution des courbes, les pentes des parties linéaires, l'intensité et les domaines d'existence de l'absorption à basse température. Nous reviendrons par la suite sur ces différents aspects du problème.

c) *La représentation tg δ = f(T)*

La représentation usuelle tg δ = f(T) souligne particulièrement l'existence des deux absorptions diélectriques signalées dans le précédent paragraphe. La figure 15, établie pour le cas de la montmorillonite Na, révèle que le pic le plus intense est extrêmement sensible aux variations de composition du milieu. Cependant, la représentation en tg δ, compte tenu du fait qu'il s'agit d'un rapport, ne permet pas de pousser très loin l'analyse des phénomènes diélectriques, et ne sera donc que peu utilisée.

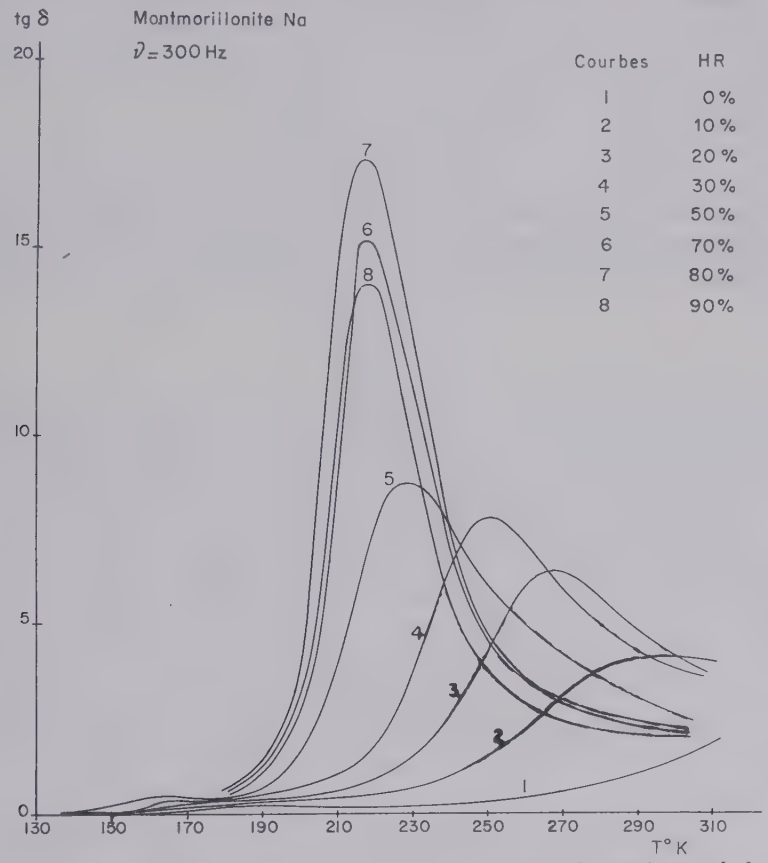


FIG. 15. — *Variation du facteur de dissipation en fonction de la température absolue*

2. Décomposition des valeurs globales

Les phénomènes responsables des pertes diélectriques dans les systèmes étudiés au cours de ce travail peuvent être groupés essentiellement en trois catégories distinctes :

— *Les pertes par conductivité*, provoquées par la migration de charges libres dans le milieu.

— *L'effet Maxwell-Wagner* qui est un phénomène d'absorption associé à la conductivité.

— *Les pertes par absorption de relaxation* liées à des mouvements dipolaires.

Ces différents types de phénomènes peuvent exister simultanément dans des domaines définis de température et d'hydratation.

A partir d'une teneur en eau variable avec la nature du cation échangeable, les courbes représentatives des variations de ε'' en fonction de la température, ou les courbes log $\varepsilon'' = f(1/T)$ (fig. 10 à 13), présentent des maxima qui peuvent, *a priori*, être considérés comme résultant de phénomènes d'absorption dipolaire ou d'effet Maxwell-Wagner.

On a vu que le facteur de perte global ε'', proportionnel à la composante conductive du diélectrique, traduit la perte totale d'énergie W par unité de volume du milieu, soumis à un champ électrique alternatif de pulsation ω et d'amplitude maximum E_0.

Des équations (15) et (16), on déduit :

$$W = \frac{\omega E^2_0}{8\pi} \varepsilon'' = \frac{\omega}{8\pi} D_0 E_0 \sin \delta \tag{18}$$

Si, à une température donnée coexistent un phénomène de perte par conductivité (facteur de perte ε''_c) et un phénomène de perte par absorption (facteur de perte ε''_a), les énergies mises en jeu sont :

$$W_c = \frac{\omega E^2_0}{8\pi} \varepsilon''_c \tag{19}$$

$$W_a = \frac{\omega E^2_0}{8\pi} \varepsilon_a' \tag{20}$$

et la perte totale d'énergie dans le diélectrique est

$$W = W_c + W_a = \frac{\omega E^2_0}{8\pi} (\varepsilon''_c + \varepsilon''_a) \tag{21}$$

ce qui entraîne, d'après (18)

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_c + \varepsilon''_a \tag{22}$$

D'autre part, d'après (15) :

$$\varepsilon''_c = \frac{D_0}{E_0} \sin \delta_c \tag{23}$$

$$\varepsilon''_a = \frac{D_0}{E_0} \sin \delta_a \tag{24}$$

et (22) s'écrit :

$$\varepsilon'' = \frac{D_0}{E_0} (\sin \delta_c + \sin \delta_a) \tag{25}$$

d'où, d'après (18)

$$\sin \delta = \sin \delta_c + \sin \delta_a \tag{26}$$

si δ_c et δ_a restent petits ($< 0{,}3$ radians), on peut écrire :

$$\delta = \delta_c + \delta_a \tag{27}$$

et enfin :

$$\operatorname{tg} \delta = \operatorname{tg} \delta_c + \operatorname{tg} \delta_a \tag{28}$$

Les expressions (22) et (27) montrent que les facteurs de pertes et les angles de pertes de deux phénomènes de pertes diélectriques simultanés peuvent être additifs. Cette conclusion est importante car elle permet d'élargir la portée des mesures globales effectuées sur la montmorillonite.

Les maxima à basse température des courbes globales $\varepsilon'' = f(T)$ et $\operatorname{tg} \delta = f(T)$ résultent en effet de la superposition (à partir d'une teneur en eau donnée) d'un phénomène d'absorption de relaxation au phénomène de conductivité préexistant. Si les conditions d'application des règles d'additivité énoncées ici sont respectées, la détermination des paramètres ε'', $\operatorname{tg} \delta$ et ε', définissant chacun des deux phénomènes est possible.

3. Étude des phénomènes de conductivité

La conductivité due à la migration d'une particule chargée s'exprime par la relation :

$$\sigma = ue^2Z^2n$$

où u est la mobilité de la particule, Ze sa charge ionique, et n la concentration en particules par unité de volume.

D'une façon générale, la mobilité d'un porteur de charge dépend exponentiellement de la température ; il en résulte que l'expression de la conductivité peut être écrite sous la forme (N. F. Mott, R. W. Gurney, 1940 ; W. Jost, 1960) :

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \qquad (30)$$

Q est la barrière d'énergie franchie par la particule passant d'une position d'équilibre à une autre, elle est classiquement considérée comme l'énergie d'activation du processus de conductivité mis en jeu.

Cette expression est vérifiée expérimentalement dans de nombreux cas (diffusion d'ions dans les cristaux ioniques, défauts de Schottky ou de Frenkel, diffusion dans les liquides ...), et lorsque l'intervalle de températures couvert est assez étendu, on peut observer plusieurs domaines de conductivité, qui peuvent en plus donner lieu à la manifestation d'effets du type Maxwell-Wagner.

Dans le cas de la montmorillonite, on met en évidence deux ou trois domaines de conductivité auxquels l'équation (30) est applicable. Deux d'entre eux apparaissent, quelle que soit la teneur en eau, le troisième seulement aux teneurs supérieures à 8 p. 100 environ (et pour les températures supérieures à 273°K).

a) *Domaines de conductivité aux basses et moyennes températures* ($T < 273°K$)

Les figures 10 à 14 montrent que, quel que soit le cation compensateur, la montmorillonite manifeste, dès les plus faibles hydratations, deux domaines de conductivité, répondant à l'équation (30). Il apparaît, en effet, deux parties linéaires sur chaque courbe de la représentation $\log \varepsilon'' = f(1/T)$. Ces conductivités sont par conséquent liées à la migration de charges libres à travers le milieu. Les hauteurs des barrières de potentiel Q, que les porteurs de charges franchissent dans les processus de conductivité, sont directement proportionnelles aux pentes des deux parties linéaires.

Les deux domaines de conductivité correspondent donc, soit à l'existence de deux porteurs de charges différents, soit à deux processus différents de migration du même porteur. Chacun des deux mécanismes mis en jeu apparaît ou prédomine dans un certain intervalle de températures. L'abaissement de la température favorise le mécanisme de moindre énergie.

Différentes hypothèses sont susceptibles d'expliquer l'allure de ces courbes, formées de deux parties linéaires raccordées par une courbure plus ou moins étendue.

A. Smekal (1927) a, le premier, apporté une hypothèse justifiant cette forme de courbe dans le cas des solides : la conductivité mesurée est la somme de deux termes, l'un dû aux charges du réseau, l'autre aux charges de surface. Les premières sont beaucoup plus nombreuses que les secondes, mais nécessitent une énergie d'activation de migration beaucoup plus élevée. Le refroidissement favorise donc la conductivité de surface qui devient prépondérante au-dessous d'une température déterminée.

Dans le cas des argiles, la conductivité du réseau silicaté doit être très faible, et les conductivités observées sont essentiellement des conductivités de surface (R. Weiler, 1966) ; l'hypothèse de Smekal n'est donc pas applicable.

La deuxième hypothèse (W. Jost 1960) s'applique à la conductivité par défauts de réseau (et particulièrement aux défauts de Schottky qui sont des vacances positives et négatives). La création d'un défaut résulte d'un désordre de structure qui requiert une énergie de formation W. La migration du défaut nécessite à son tour une énergie U, au total la conductivité s'écrit :

$$\sigma = \sigma_1 \exp\left(-\frac{W + U}{RT}\right) \qquad (31)$$

Au-dessous d'une température T_0, le réseau est « gelé », la création d'un désordre devient impossible, et la conductivité n'est plus assurée que par les défauts préexistant au moment où la température T_0 est atteinte. La conductivité s'écrit alors :

$$\sigma = \sigma_1 \exp\left(-\frac{W}{RT_0}\right) \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) \qquad (32)$$

La fonction $\log \sigma = f(1/T)$ déduite de (32) est représentée, dans un intervalle suffisamment étendu de températures, par deux segments de droites de pentes différentes (correspondant à W + U et à U).

Cette hypothèse est en bon accord avec différents résultats expérimentaux concernant les cristaux ioniques (H. G. Breckenridge, 1948), et semble applicable, dans son principe, au cas de la montmorillonite. Cependant, elle fixe une température de transition précise T_0 entre les deux domaines de conductivité, alors que dans le cas de la montmorillonite, ceux-ci se raccordent par une zone incurvée couvrant une cinquantaine de degrés. Il semble donc nécessaire de considérer qu'il s'agit de la superposition de deux mécanismes et non de leur succession suivant des équations du type (31) et (32). Dans ces conditions, l'équation de la conductivité prend la forme :

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{Q_1}{RT}\right) + B \exp\left(-\frac{Q_2}{RT}\right) \qquad (33)$$

avec $Q_2 > Q_1$ et $B > A$

L'énergie Q_2 est sensiblement le double de l'énergie Q_1.

Il existe bien alors une zone où les deux termes de l'équation (33) sont du même ordre de grandeur, ce qui justifie l'existence d'une zone de raccordement étendue entre les deux parties linéaires. En dehors de cette zone, l'un des termes devient négligable devant l'autre.

On peut aisément vérifier qu'une équation de la forme (33) rend compte de l'allure des courbes de conductivité établies pour la montmorillonite. La figure 16 en donne un exemple. On peut en effet constater que pour tout point de la zone incurvée, à une température T donnée : $\log \varepsilon'' = \log (\varepsilon''_1 + \varepsilon''_2)$. C'est-à-dire que $\log \sigma = \log (\sigma_1 + \sigma_2)$. où σ_1 et σ_2 sont des fonctions exponentielles de la température.

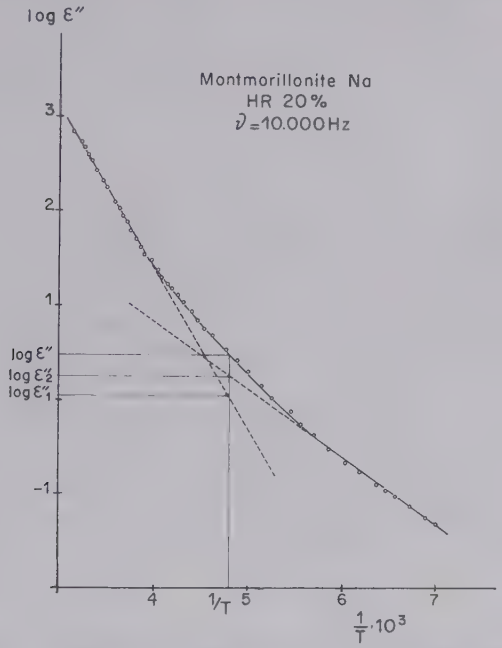


FIG. 16. — *Additivité des facteurs de pertes en accord avec l'équation (33)*

En conséquence, la conductivité totale doit être attribuée à la coexistence de deux mécanismes différents, mettant en jeu les énergies d'activation Q_1 et Q_2. Q_1 correspond à la conductivité du domaine de basse température et Q_2 à celle du domaine de moyenne température.

Les énergies Q_1 et Q_2, déduites des courbes $\log \varepsilon'' = f(1/T)$ pour les quatre échantillons de montmorillonite, sont portées, en fonction des quantités d'eau adsorbée, sur les graphiques de la figure 17.

— L'énergie d'activation Q_1 du mécanisme de conductivité de basse température est pratiquement indépendante de la quantité d'eau adsorbée et de la nature du cation compensateur, elle vaut environ 3 kcal·mole^{-1} (0,15 *e*V.).

— Les énergies d'activation Q_2 du domaine des moyennes températures croissent sensiblement avec la quantité d'eau adsorbée, elles varient entre 8 et 14,5 kcal·mole^{-1} (0,35 à 0,65 *e*V). Le cation paraît jouer un rôle plus direct que dans le premier cas, puisque les énergies Q_2 se classent dans l'ordre, $Q_{2Li} < Q_{2Cs} < Q_{2K} > Q_{2Na}$ (c'est aussi l'ordre de classement des conductivités).

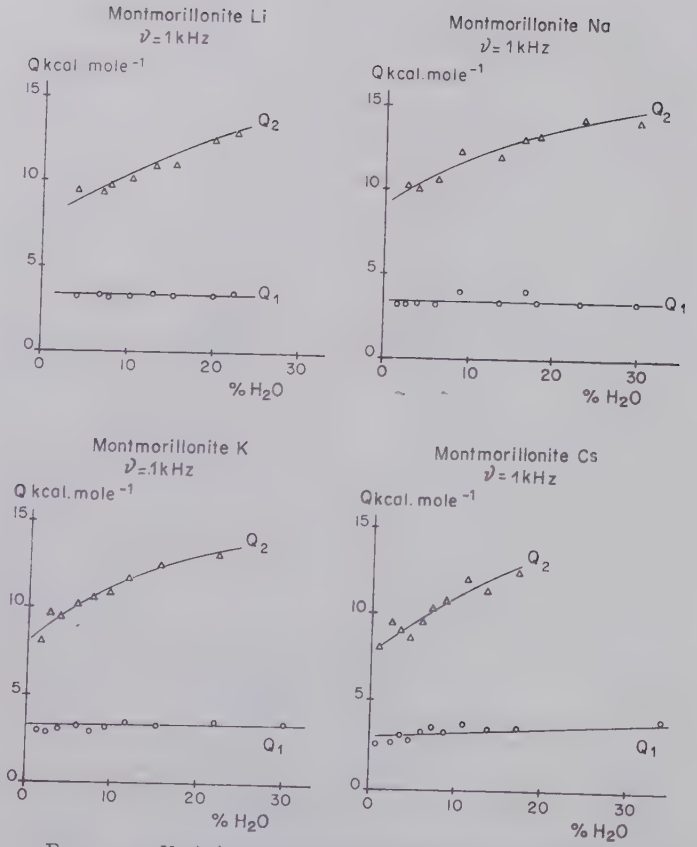


FIG. 17. — *Variation des énergies d'activation des conductivités des basses et moyennes températures, en fonction de la teneur en eau*

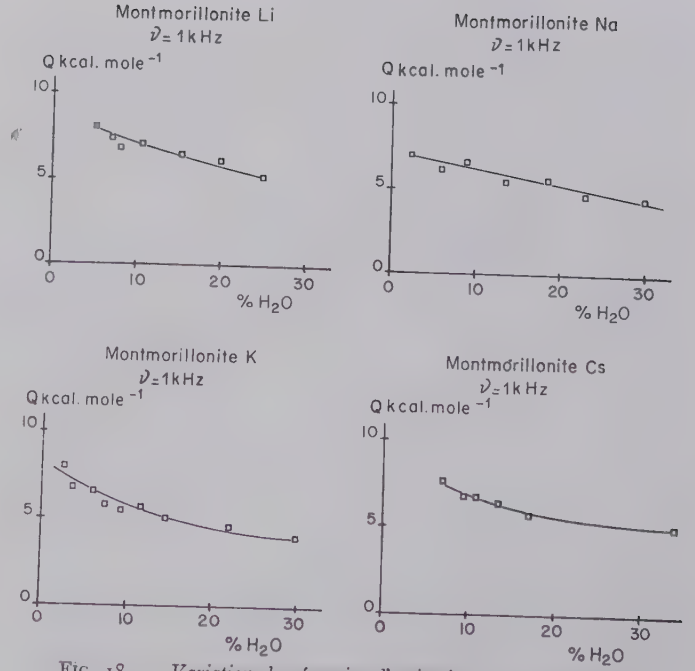


FIG. 18. — *Variation des énergies d'activation de la conductivité des températures > 273°K, en fonction de la teneur en eau*

b) *Domaine de conductivité de haute température* ($T > 273°K$)

Les deux domaines de conductivité présentés dans le paragraphe précédent sont les seuls observables jusqu'à une teneur en eau d'environ 8 p. 100. Lorsque cette hydratation est dépassée, il apparaît, sur les courbes $\log \varepsilon'' = f(1/T)$, un nouveau domaine linéaire, à partir de 273°K.

Les énergies d'activation de ce troisième domaine (fig. 18) diminuent à mesure que la teneur en eau croît, contrairement à ce qui se passe pour le domaine de moyenne température. Elles varient entre 4 et 8 kcal·mole^{-1} (0,17 à 0,35 *e*V), et se classent dans l'ordre $Q_{Li} > Q_{Cs} > Q_{Na} > Q_K$, qui est l'ordre inverse de celui apparaissant au-dessous de 273°K. Cette observation peut faire penser que le mécanisme de conductivité mis en jeu est tout à fait différent de ceux qui interviennent au-dessous de 273°K.

4. Effet Maxwell-Wagner

Sur la représentation $\operatorname{tg} \delta = f(T)$, on observe des pics d'absorption intenses dans la zone des moyennes températures (fig. 15). La position et l'intensité des maxima sont très sensibles aux variations de teneurs en eau, et par suite aux variations de conductivité du milieu. L'énergie d'activation que l'on peut déduire de ces courbes est égale à celle de la conductivité qui se manifeste dans le même domaine de température.

Le phénomène observé peut être considéré comme un effet du type Maxwell-Wagner. Celui-ci est provoqué par la présence de barrières qui s'opposent au mouvement des porteurs libres. Ces barrières sont ici dues à la nature hétérogène du diélectrique, c'est-à-dire au caractère discontinu du milieu (K. W. Wagner, 1914 ; R. W. Sillars, 1937 ; J. R. McDonald, 1953).

5. Étude des phénomènes d'absorption diélectrique de relaxation

Le phénomène d'absorption de relaxation observé dans le cas de la montmorillonite se superpose au domaine de conductivité à basse température. Une décomposition des valeurs globales, en conductivité et en absorption, peut cependant être entreprise, car ce domaine présente des angles de perte inférieurs à 0,3 radian.

La figure 19 résume, sur un exemple, la détermination des éléments caractéristiques de l'absorption, à partir des valeurs expérimentales.

Pour obtenir la courbe représentant la conductivité seule, on prolonge les deux parties linéaires des graphiques $\log \sigma = f(1/T)$, de façon à reconstituer la zone de raccordement entre les deux types de conductivité (cf. fig. 16 et 19 *a*), ce qui revient à déterminer l'équation (33). La conductivité totale ainsi obtenue est reportée en valeurs directes sur le graphique expérimental $\varepsilon'' = f(T)$ (fig. 19 *b*, courbe en tireté) ; la différence par rapport aux valeurs globales donne le terme ε''_d correspondant à l'absorption seule (fig. 19 *c*).

Le terme $\operatorname{tg} \delta_d$ est obtenu simplement sur les courbes $\operatorname{tg} \delta = f(T)$, en traçant le fond (fig. 19 *d* et 19 *e*).

ε'_d est calculé à partir de ε''_d et tg δ_d

$$\varepsilon'_d = \varepsilon''_d / \text{tg } \delta_d \text{ (fig. 19 } g\text{)}$$

La même procédure a été suivie pour l'ensemble des mesures expérimentales à toutes les fréquences, et à toutes les teneurs en eau.

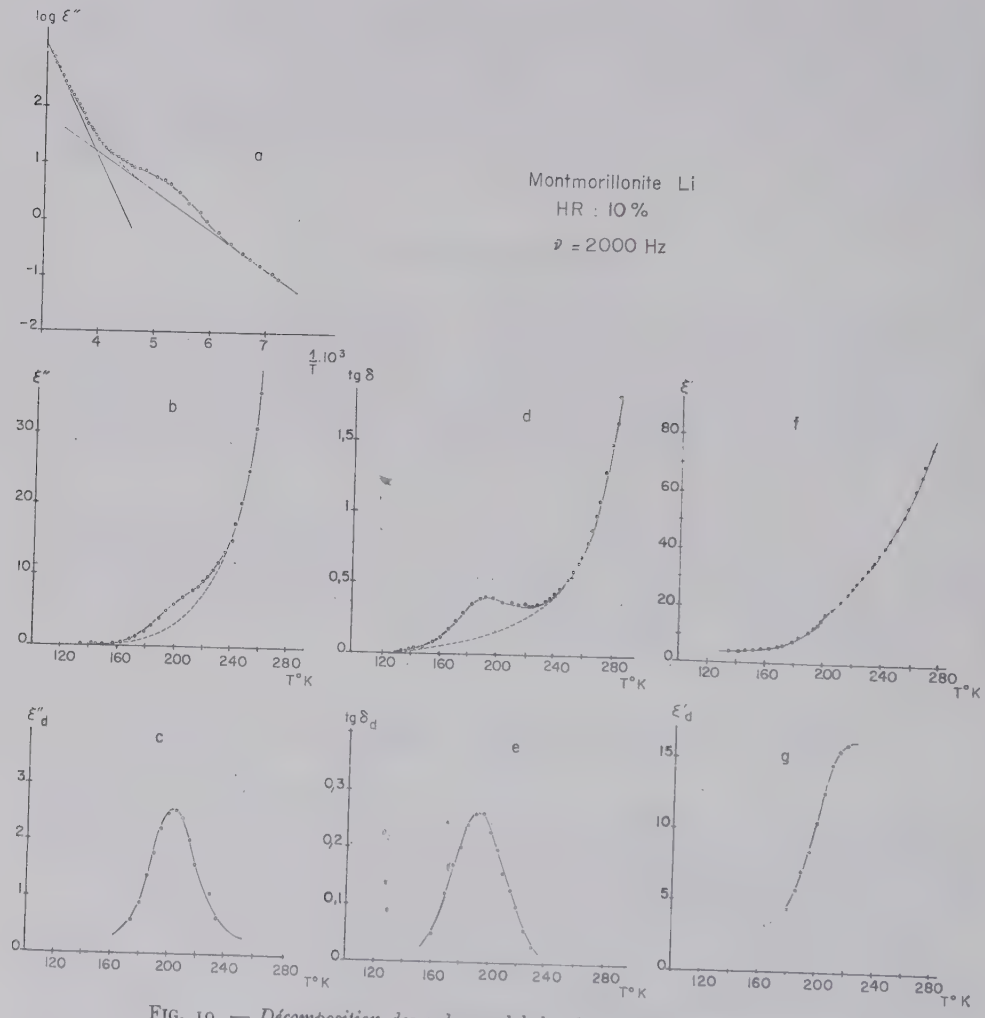


FIG. 19. — *Décomposition des valeurs globales des caractéristiques diélectriques*

a) *Nature de l'absorption*

Les caractères d'une absorption dipolaire Debye (BOTTCHER 1952) semblent clairement apparaître sur les courbes. En raison de la nature hétérogène du diélectrique, il faut, cependant, avant d'interpréter les résultats sur la base d'une absorption

dipolaire, éliminer la possibilité d'un effet du type Maxwell-Wagner. Étant donnée la forte concentration en impuretés, le test de G. GROSVALD (1966) ne s'applique pas, mais on peut avancer les arguments suivants :

L'effet Maxwell-Wagner étant lié à l'hétérogénéité du milieu, les variations de teneur en eau devraient provoquer des variations importantes du phénomène (comparables à celles observées pour l'absorption à moyenne température, fig. 15), or les absorptions aux basses températures se manifestent de façon sensiblement constante dans des domaines étendus d'hydratation (ex. fig. 10 et 12).

L'effet Maxwell-Wagner est très sensible aux variations de conductivité du milieu, alors que les absorptions observées ne sont pas affectées par les variations des conductivités qui les accompagnent.

R. W. SILLARS (1937) a montré que pour un diélectrique constitué de sphères conductrices noyées dans un milieu non conducteur, une absorption du type Maxwell-Wagner peut se produire dans le domaine des radiofréquences, mais B. V. HAMON (1953) utilisant un diélectrique formé de sphéroïdes non conductrices entourées de couches conductrices, n'a pas décelé d'absorption ; or les systèmes argile-eau, dans les domaines d'hydratation où apparaissent les absorptions, sont plus proches du système de HAMON que de celui de SILLARS.

b) *Caractéristiques de l'absorption*

Les manifestations de l'absorption à basse température peuvent donc être reliées à un effet de relaxation de dipôles contenus dans le milieu diélectrique.

Lorsque les pertes diélectriques sont dues à un effet de relaxation des dipôles permanents, la permittivité complexe, si l'on s'en tient au formalisme de DEBYE (1929), prend la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\,\omega\,\tau} \tag{34}$$

ε_s Constante diélectrique pour un champ électrique statique.

ε_∞ Constante diélectrique pour un champ électrique de fréquence infinie.

τ ayant les dimensions d'un temps, est appelé temps de relaxation, et correspond au temps mis par le dipôle pour revenir à sa position d'équilibre après avoir été orienté dans un champ électrique.

Comme, d'autre part (équation 10) : $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\,\varepsilon''$, en séparant les parties réelles et imaginaires de (34), on obtient :

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\,\tau^2} \tag{35}$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\,\frac{\omega\,\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{36}$$

La courbe représentative de la fonction $\varepsilon'' = f(\omega)$ (ou $\varepsilon'' = f(\nu)$ puisque $\omega = 2\,\pi\,\nu$) passe par un maximum pour $\omega = 1$, la fréquence correspondante ν_c est appelée fréquence critique.

En conséquence, la détermination expérimentale de la fonction $\varepsilon'' = f(\nu)$ permet de connaître le temps de relaxation des dipôles responsables de l'absorption :

$$\tau = \frac{1}{\omega_m} = \frac{1}{2\pi\nu_c} \tag{37}$$

1° *Temps de relaxation dipolaire*

Pour la plupart des diélectriques, les courbes $\varepsilon' = f(\omega)$ et $\varepsilon'' = f(\omega)$, obtenues expérimentalement, ne suivent pas exactement les équations (35) et (36). Ces équa-

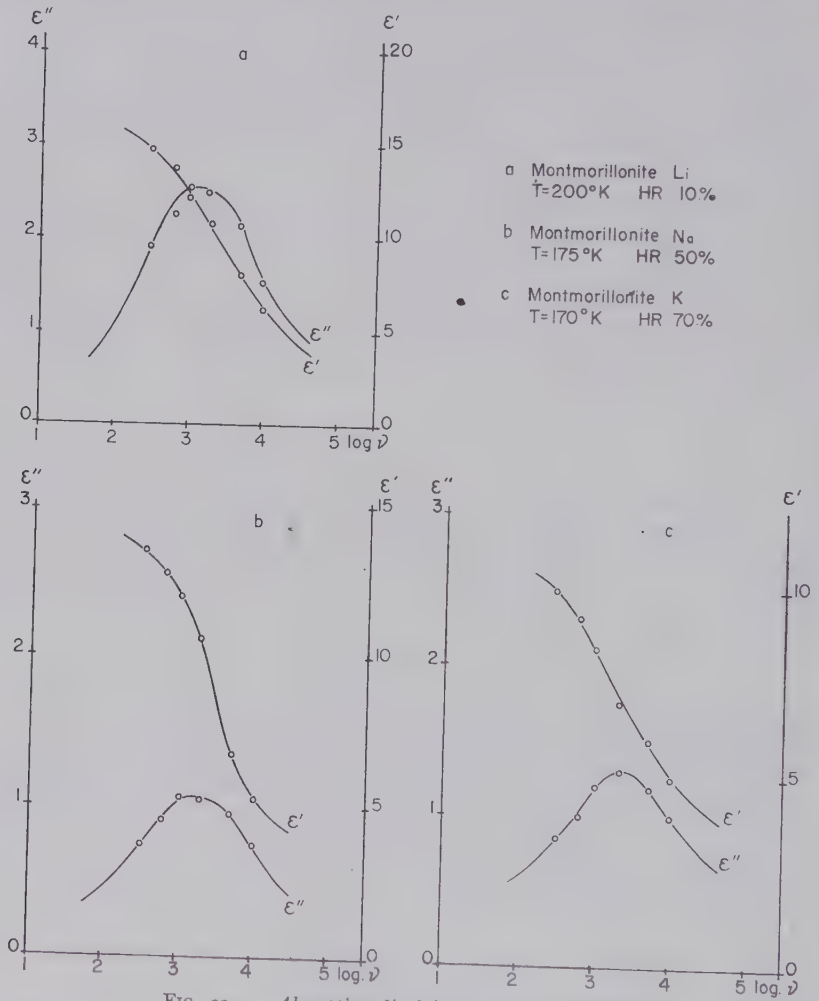


FIG. 20. — *Absorption dipolaire de la montmorillonite*

tions traduisent en effet un comportement idéal, mettant en jeu un temps de relaxation τ bien déterminé, identique pour tous les dipôles. En réalité, les temps de relaxation des dipôles ne sont pas identiques, mais sont distribués autour d'une valeur moyenne.

La figure 20 représente pour les montmorillonites Li, Na et K les fonctions $\varepsilon' = f(\log \nu)$ et $\varepsilon'' = f(\log \nu)$ aux humidités relatives donnant l'absorption dipolaire la plus intense. On voit que l'allure de ces courbes est conforme à des équations du type (35) et (36).

La montmorillonite Cs donne lieu à une absorption très faible, qu'il n'est pas possible d'analyser avec une précision suffisante pour en obtenir des résultats significatifs.

Les temps de relaxation déduits de la formule (37) sont fonction de la température, de la teneur en eau, et de la nature du cation compensateur. Ils décroissent à mesure que la température et la teneur en eau croissent.

A une température et un état d'hydratation donnés, les temps de relaxation se classent dans l'ordre $\tau_K < \tau_{Na} < \tau_{Li}$

La valeur moyenne des temps de relaxation observés pour l'absorption à basse température des systèmes montmorillonite-eau est de $5 \cdot 10^{-5}$ secondes.

En éliminant τ entre les équations (35) et (36) on trouve :

$$\varepsilon''^2 + \varepsilon'^2 - \varepsilon'(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty) + \varepsilon_s\varepsilon_\infty = 0 \qquad (38)$$

L'équation (38) représente un cercle en axes rectangulaires ε', ε'' (K. S. Cole et R. H. Cole, 1941), et ce cercle est centré sur l'axe des ε'.

Pratiquement, on obtient des arcs de cercles dont les centres sont situés au-dessous de l'axe des ε', et l'éloignement des centres des cercles par rapport à cet axe est lié à la distribution des temps de relaxation autour d'une valeur moyenne (K. W. Wagner, 1913 ; K. S. Cole et R. H. Cole, 1941 ; R. M. Fuoss et J. G. Kirkwood, 1941).

La figuré 21 représente les diagrammes de Cole et Cole correspondant à la figure 20. Les arcs de cercles ont leur centre très au-dessous de l'axe des ε', la distribution des temps de relaxation est donc importante (la valeur de l'angle α est un indice de cette distribution).

2° *Énergie d'activation de l'absorption dipolaire.*

L'équation (34) due à Debye est établie à partir de l'expression de la polarisation électrique du milieu. Le temps de relaxation τ, qui intervient dans l'équation (34), est différent du temps de relaxation τ^* défini à partir de la polarisation moléculaire (τ^* est le temps de relaxation intrinsèque). Il existe cependant une relation simple entre τ et τ^* :

$$\tau = \tau^* \frac{\varepsilon_s + 2}{\varepsilon_\infty + 2} \qquad (39)$$

Debye relie τ^* aux caractéristiques physiques du milieu par la relation :

$$\tau^* = \frac{4\pi\eta a^3}{k\,T} \qquad (40)$$

a : rayon de la particule supposée sphérique.

η : viscosité du milieu.

Cette approximation est toutefois insuffisante, car on constate expérimentalement que τ^* est une fonction exponentielle de la température.

H. Eyring (1936) par analogie avec les cinétiques de réactions chimiques, introduit un facteur exponentiel dans l'expression de τ^* :

$$\tau^* = \frac{h}{k\,T} \exp. \frac{\Delta F^*}{R\,T} \qquad (41)$$

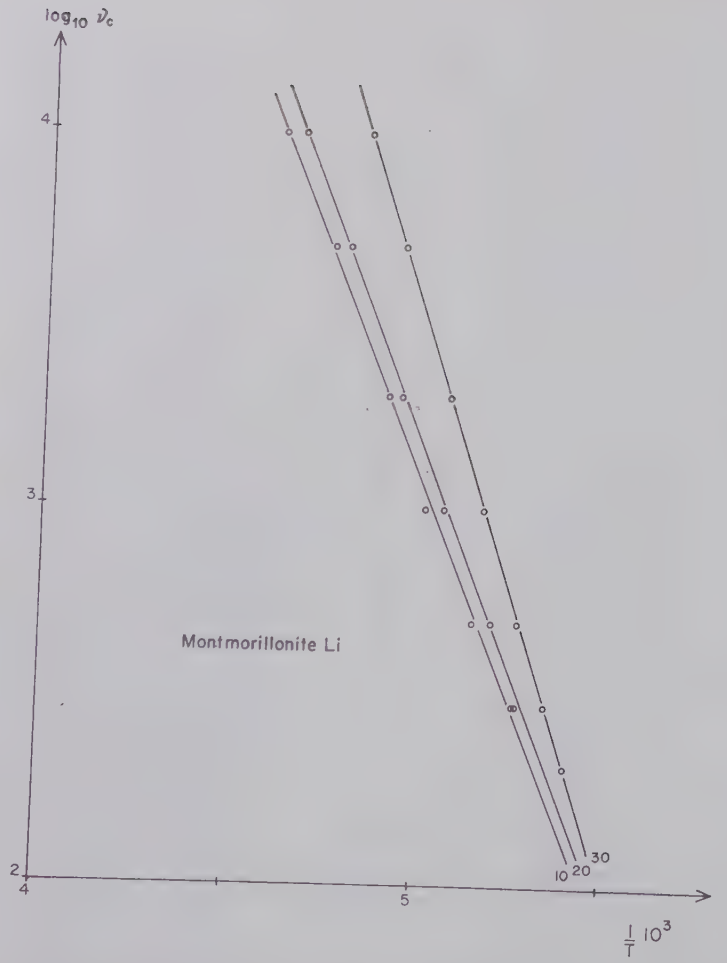


FIG. 20. — *Fonction* $\log \nu_c = f(1/T)$ *pour l'absorption dipolaire de la montmorillonite Li, à diverses humidités relatives*

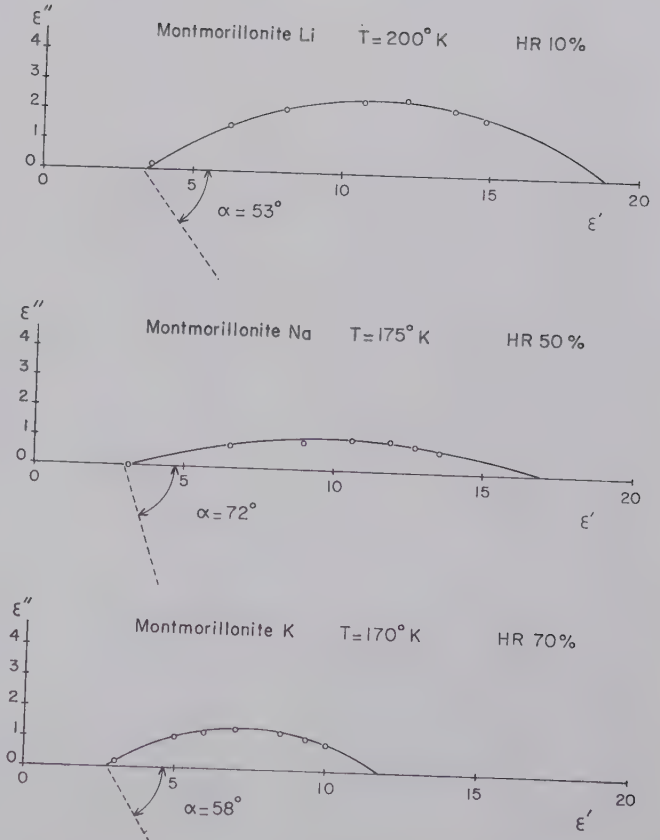


FIG. 21. — *Représentation de* COLE *et* COLE *de l'absorption dipolaire de la montmorillonite*

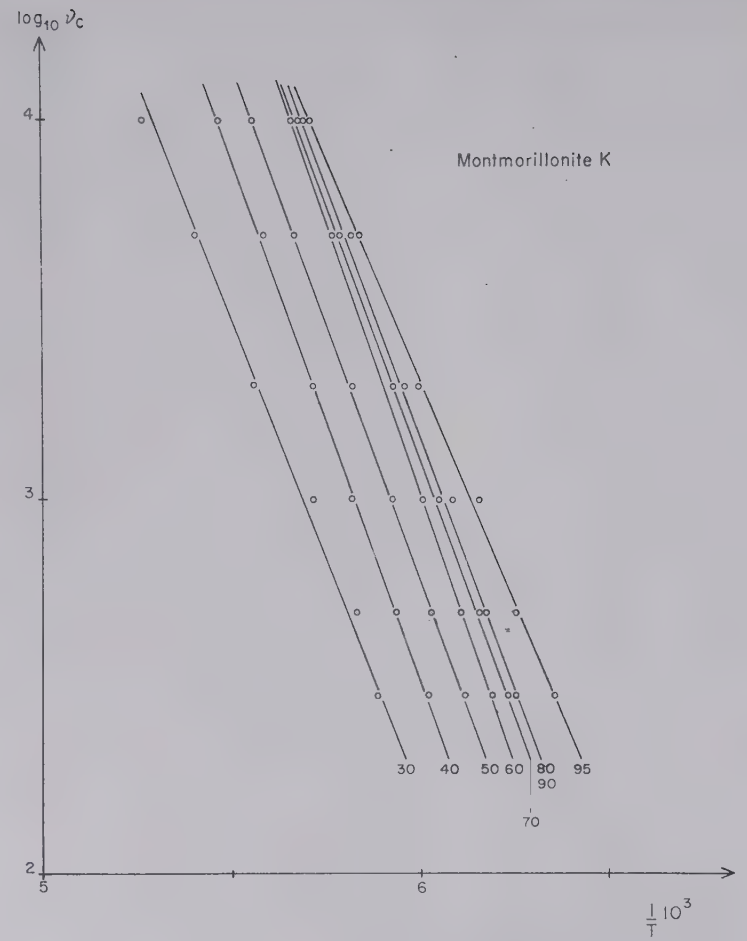


FIG. 24. — *Fonction* log ν_c = f(1/*T*) *pour l'absorption dipolaire de la montmorillonite K, à diverses humidités relatives*

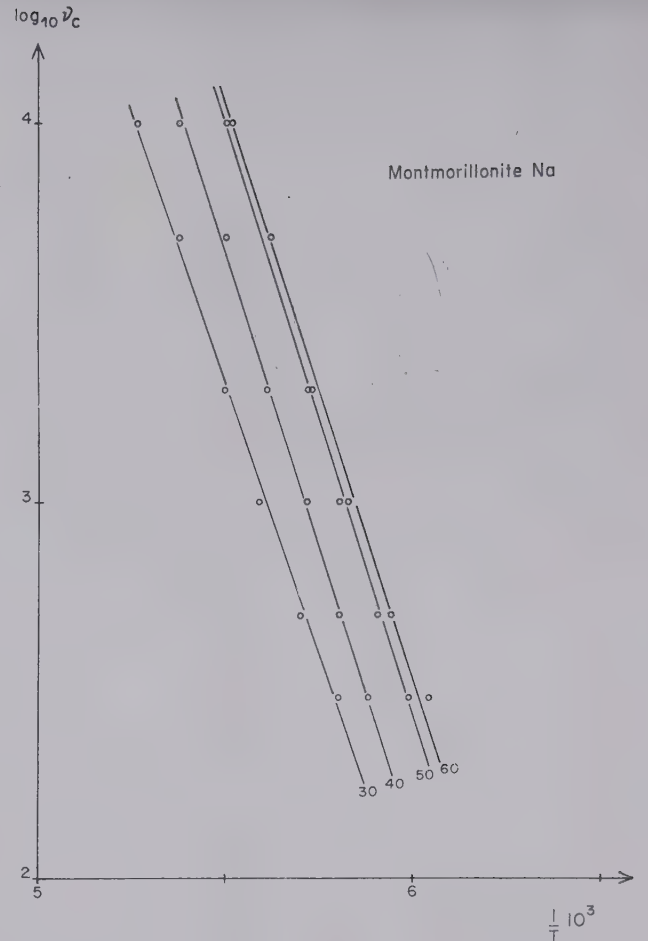


FIG. 23. — *Fonction* log ν_c = f(1/*T*) *pour l'absorption dipolaire de la montmorillonite Na, à diverses humidités relatives*

ou ΔF^* est l'énergie libre d'activation de la relaxation dipolaire.

Des expressions (39) et (41), on obtient :

$$\tau = \frac{\varepsilon_s + 2}{\varepsilon_\infty + 2} \frac{h}{k\,T} \exp. \frac{\Delta F^*}{R\,T} \tag{42}$$

comme

$$\tau = \frac{1}{\omega_m} = \frac{1}{2\pi\nu_c}$$

$$\nu_c = \frac{1}{2\,\pi} \frac{\varepsilon_\infty + 2}{\varepsilon_s + 2} \frac{k\,T}{h} \exp.- \frac{\Delta F^*}{R\,T} \tag{43}$$

de la forme :

$$\nu_c = A \exp.- \frac{\Delta F^*}{R\,T}$$

Par suite, la fonction $\log \nu_c = f(1/T)$ doit être une droite dont la pente est directement proportionnelle à l'énergie d'activation du phénomène de relaxation dipolaire.

TABLEAU 6

Énergies d'activation en kcal·mole^{-1}

Teneur en eau %	2	4	6	8	10	12	14	16	18
Montmorillonite Li	10,2	11	12,5						
Montmorillonite Na ...	12,5	14,1	14,6	14,3	13				
Montmorillonite K		12,6	13,4	13,3	12,8	12,5	12,1	11,8	11,4

Les fonctions $\log \nu_c = f(1/T)$, tracées pour les montmorillonites Li, Na et K à différentes teneurs en eau, sont effectivement des droites (fig. 22 à 24).

Les énergies d'activation déterminées à l'aide de ces droites sont groupées dans le tableau 6, elles sont de l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation de l'absorption dipolaire de la glace : 12,5 kcal·mole^{-1} (0,55 *e*V).

CHAPITRE III

HYPOTHÈSES D'INTERPRÉTATION DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DE LA MONTMORILLONITE

On envisagera successivement les phénomènes de pertes par conductivité et les phénomènes de pertes par absorption dipolaire.

1. Les phénomènes de pertes par conductivité

Rappelons que nous avons mis en évidence :

— Pour les teneurs en eau inférieures à 8 p. 100, deux domaines de conductivité couvrant la totalité de l'intervalle de températures exploré.

— Pour les teneurs en eau supérieures à 8 p. 100, trois domaines de conductivité comprenant les deux précédents au-dessous de 273°K, et le troisième à partir de 273°K.

Les deux premiers domaines n'apparaissent jamais indépendamment l'un de l'autre, ils seront donc étudiés simultanément.

A. — Conductivités aux basses et moyennes températures

Nous avons montré, au cours du précédent chapitre, que les domaines de conductivité aux basses et moyennes températures correspondent à deux processus d'énergies différentes, mettant en jeu des déplacements de charges libres (équation 22). La température assure la prédominance de l'une ou l'autre de ces conductivités.

Trois explications peuvent, *a priori*, rendre compte de l'existence de ces deux processus :

— deux mécanismes différents mettent en jeu le même porteur de charge;

— un même mécanisme met en jeu deux porteurs de charges différents;

— deux mécanismes mettent en jeu deux porteurs de charges différents.

Quelle que soit la réalité, le comportement diélectrique de la montmorillonite présente des analogies avec celui des cristaux ioniques, pour lesquels la conductivité est essentiellement due à des défauts de réseau (Mott et Gurney, 1940). Cette analogie est utilisée comme point de départ (J. Mamy, J. Chaussidon, 1966).

a) *Conductivité extrinsèque et conductivité intrinsèque*

A la suite des résultats expérimentaux exposés plus haut, et en s'appuyant sur les remarques précédentes, les deux types de conductivité mis en évidence peuvent être décrits par les hypothèses explicatives suivantes :

— A basse température (130°K à 200°K), le deuxième terme de l'équation (33) est négligeable devant le premier. La conductivité est donc essentiellement due au mécanisme de plus faible énergie Q_1. Ce mécanisme consiste dans la migration de défauts de réseau préexistants dans le milieu en nombre limité (cf. équation 31). Il n'y a donc pas à fournir d'énergie de création de défauts de réseau. L'énergie Q_1 représente seulement la hauteur de la barrière de potentiel de transfert. Elle est égale à l'énergie de migration des porteurs de charges.

— A mesure que la température croît, des effets thermiques peuvent provoquer un certain désordre de la structure, ou permettre de nouveaux transferts de charges. Si la conductivité est due à un désordre de structure, par exemple l'arrachement d'une particule à sa position d'équilibre, il faut apporter une énergie de création du porteur de charge (cf. équation 31). L'énergie totale Q_2 nécessitée par la conductivité est alors la somme d'une énergie de création et d'une énergie de migration des porteurs de charges. Q_2 peut donc être sensiblement supérieur à Q_1 et doit être en relation avec le degré d'ordre du milieu.

— Cette distinction entre les deux domaines de conductivité revient à définir le premier comme un domaine de conductivité « extrinsèque », et le second comme un domaine de conductivité « intrinsèque. Il reste cependant à préciser la nature exacte des mécanismes mis en cause.

b) *Mécanismes de la conductivité*

Certains chercheurs (M. M. Mortland et *al.*, 1963 ; R. Calvet et *al.*, 1964) ont observé une forte ionisation de l'eau adsorbée à la surface des particules de montmorillonite (ionisation d'autant plus forte que la quantité d'eau fixée est plus faible) et d'autres (P. Ducros, M. Dupont, 1964) ont montré que les protons de l'eau interfeuillets sont susceptibles de sauter d'une molécule d'eau à l'autre (même à très basse température). Il paraît donc légitime d'examiner les phénomènes de conductivité de la montmorillonite sous l'angle des mécanismes de transfert de protons.

Les mécanismes de conductivité par transfert de protons ont été étudiés exclusivement dans les cas de l'eau et de la glace (J. B. Hasted, 1961). Les conductivités de la glace et de l'eau sont dues à des transferts de protons d'une molécule d'eau à l'autre, selon deux mécanismes différents.

En ce qui concerne la glace, ces mécanismes mettent en jeu deux types de défauts de réseau, selon des modalités que nous rappelons brièvement (N. Bjerrum, 1962 ; Granicher et *al.*, 1957 ; M. Eigen et L. de Maeyer, 1958 ; C. Jaccard, 1965) :

1° *Mécanisme orientationnel.*

Le mécanisme orientationnel proposé par Bjerrum met en jeu une distribution irrégulière des protons sur les liaisons hydrogène entre molécules d'eau. Certaines liaisons sont doublement occupées (défaut D), d'autres sont inoccupées (défaut L)

(fig. 25). De tels défauts de structure sont évidemment instables, et peuvent être transférés de liaison à liaison par de simples rotations des molécules d'eau autour de leurs liaisons hydrogène normales. Par suite, un proton peut se déplacer à travers le réseau et jouer le rôle du porteur de charge dans la conductivité (voir par exemple le trajet décrit par les flèches courbes sur la figure 25).

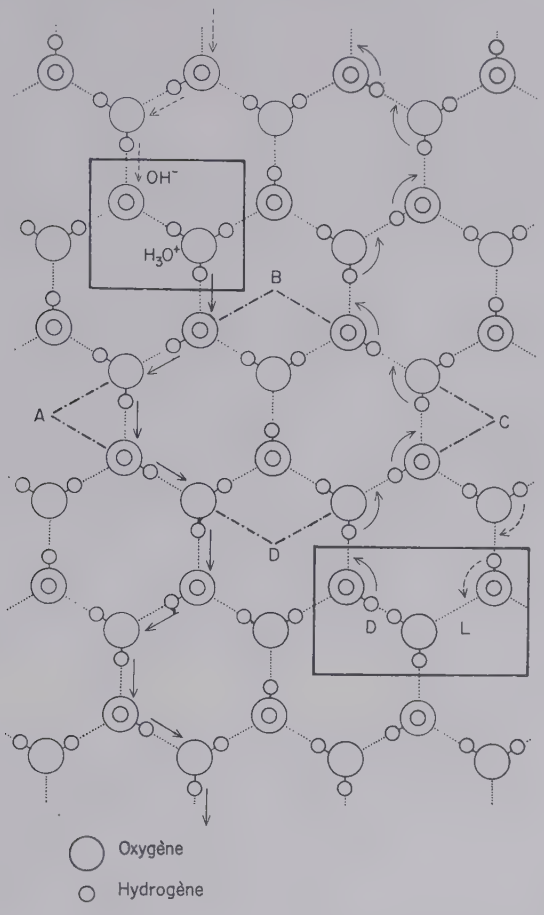


FIG. 25. — *Défauts de réseau de la glace*
ABCD : limites de la maille de la glace hexagonale

L'énergie d'activation de rotation d'une molécule d'eau dans un champ électrique alternatif a été déterminée par de nombreux chercheurs, mais les chiffres varient entre 9 et 24 kcal·mole^{-1}. BJERRUM estime que l'énergie mise en jeu dans la création et le déplacement d'un défaut orientationnel est de l'ordre de 14,4 ± 1,7 kcal·mole^{-1} (énergie de formation : 11,9 ± 1,7 kcal·mole^{-1} ; énergie de rotation : 2,5 kcal·mole^{-1}).

2° *Mécanisme translationnel.*

La glace peut présenter des défauts structuraux du type ion hydronium H_3O^+, correspondant à la présence d'un proton en excès sur une molécule d'eau, et du type

ion hydroxyle OH^-, correspondant à la perte d'un proton par une molécule d'eau (fig. 25). Ces défauts sont susceptibles de se déplacer par translation d'un proton le long d'une liaison hydrogène (flèches droites de la figure 25). Un tel transfert de proton équivaut, statistiquement, à une migration des ions H_3O^+ et OH^- à travers le milieu, mais il ne met réellement en cause que des déplacements de protons.

La mobilité des protons est 10 à 100 fois plus élevée dans un transfert H_3O^+ que dans un transfert du type OH^-. L'énergie d'activation du mécanisme H_3O^+, qui correspond au déplacement d'un proton entre deux sites non chargés, est plus faible que celle nécessaire au mécanisme OH^-, pour lequel le proton doit franchir la barrière de potentiel séparant deux charges résiduelles négatives. (B. E. Conway et *al.*, 1956 ; P. Gosar, 1963). Cette énergie d'activation est, dans les deux cas, inférieure à 5 kcal·mole^{-1}.

3° *Rôle des impuretés.*

L'adjonction d'une impureté à la glace peut faire apparaître préférentiellement l'un des mécanismes évoqués. HF, par exemple, en se substituant à une molécule d'eau, entraîne la perte d'un proton sur une liaison hydrogène et favorise un mécanisme orientationnel du type L, mais il peut aussi, à l'état ionisé, provoquer l'augmentation de la concentration en H_3O^+ de la glace, il se comporte alors comme un donneur de protons (Granicher et *al.*, 1957). De même LiOH en s'ionisant provoque une augmentation de la concentration en ions OH^-, il se comporte comme un accepteur de protons (M. Eigen, L. de Maeyer, 1958).

On peut donc, par un choix convenable d'impuretés (ce qui revient à doper la glace) faire apparaître des conductivités du type H_3O^+ ou OH^-. Le procédé est tout à fait comparable à celui qui est utilisé pour la production des semiconducteurs *n* et *p*.

4° *Conductivité de la glace.*

Les différents mécanismes envisagés précédemment peuvent intervenir simultanément, ou séparément, dans la conductivité de la glace. La nature des impuretés et la température peuvent toutefois assurer la prédominance de l'un d'entre eux.

A 263°K, la concentration en défauts ioniques est estimée à $8 \cdot 10^{10} \cdot cm^{-3}$, et celle des défauts orientationnels à $7 \cdot 10^{15} \cdot cm^{-3}$. Les défauts ioniques sont donc les porteurs minoritaires, mais leur mobilité ($8 \cdot 10^{-6} m^2/Vs$) est environ 400 fois supérieure à celle des défauts orientationnels ($2 \cdot 10^{-8} m^2/Vs$) et l'énergie d'activation nécessaire à leur formation et à leur transfert (5 kcal·mole^{-1} environ) est sensiblement inférieure à l'énergie requise par la formation et le transfert d'un défaut orientationnel (15 kcal·mole^{-1} environ). Il en résulte que l'abaissement de la température doit favoriser la conductivité ionique, qui est le processus de moindre énergie. Une structure « gelée » est d'ailleurs moins favorable à des rotations moléculaires qu'à des translations de protons le long des liaisons hydrogène.

Les mécanismes translationnels et orientationnels peuvent intervenir dans la glace sans que la présence d'une impureté soit nécessaire. Ils correspondent alors simplement à un certain désordre de la structure, et dans ce cas la conductivité est du type « intrinsèque ». Si, par contre, le mécanisme résulte de l'introduction d'une impureté, la conductivité est du type « extrinsèque ».

c) *Application au cas de l'eau adsorbée par la montmorillonite*

L'eau adsorbée par la montmorillonite se répartit en couches successives. Chacune de ces couches, ou l'ensemble que forment plusieurs couches, doit résulter d'une organisation des molécules d'eau avec un certain degré d'ordre. Il nous paraît par conséquent raisonnable de tenter d'expliquer les propriétés conductrices de l'eau adsorbée, à l'aide des « mécanismes modèles » mis en jeu dans la glace.

1° *Conductivité à basse température* (130°K à 200°K).

Dans le domaine de conductivité aux basses températures, l'énergie d'activation est voisine de 3,5 kcal·mole^{-1}. Cette énergie est sensiblement la même pour les quatre échantillons de montmorillonite, et demeure pratiquement constante, quelle que soit la teneur en eau (fig. 17). Cette valeur relativement faible ne correspond vraisemblablement qu'à l'énergie de migration du porteur de charge. C'est en effet l'ordre de grandeur de l'énergie de migration (par translation ou rotation) des défauts de la glace :

— Énergie de rotation d'un défaut orientationnel du type L : 2,2 kcal·mole^{-1}.
— Énergie de translation du type OH^- : 4,3 kcal·mole^{-1}.
— Énergie de translation du type H_3O^+ : 3,8 kcal·mole^{-1}. (0,5 par effet tunnel).

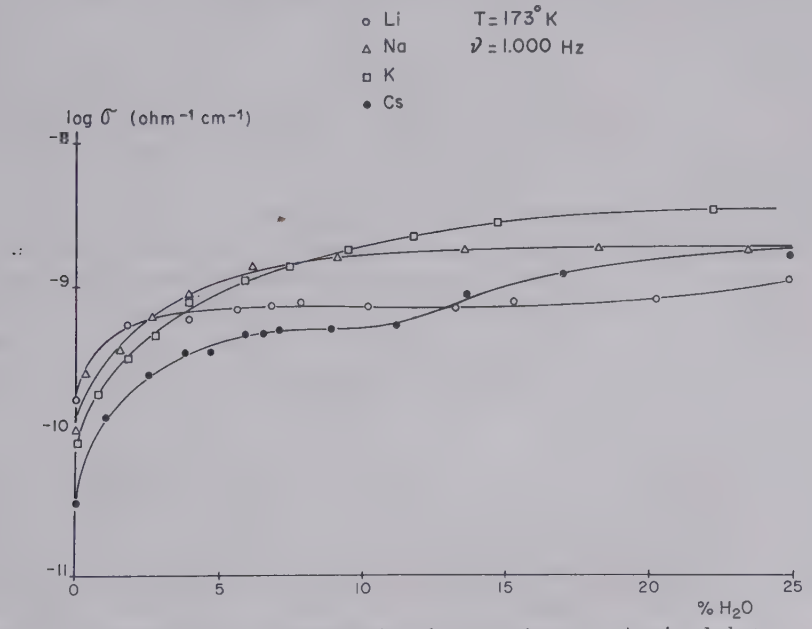


Fig. 26. — *Conductivité de la montmorillonite à basse température, en fonction de la teneur en eau*

A priori, il est possible d'admettre l'existence simultanée de ces divers mécanismes, mais la nature du milieu peut favoriser l'un d'entre eux.

Les couches d'eau adsorbées sont organisées autour de sites présentant des

charges résiduelles positives (Li^+, Na^+, K^+, Cs^+). La présence de ces charges positives peut provoquer l'ionisation des molécules d'eau, selon le schéma :

$$M^+ + H_2O \rightarrow MOH + H^+$$

Le proton libéré peut déclencher un mécanisme de transfert du type H_3O^+.

La valeur de l'énergie d'activation et la constance de cette valeur, quelle que soit la teneur en eau, sont en accord avec un mécanisme de transfert de protons.

Le nombre de charges résiduelles responsables des défauts protoniques est constant, on doit donc s'attendre à ce que la conductivité atteigne assez rapidement une valeur limite lorsque la teneur en eau croît. C'est bien ce que l'on observe expérimentalement (fig. 26).

2° *Conductivité à moyenne température* (200°K à 273°K).

L'élévation de la température produit une augmentation de l'énergie thermique moyenne des molécules d'eau. L'accroissement de la teneur en eau augmente les distances interfeuillets. Ces deux effets conjugués accroissent nécessairement la mobilité des molécules d'eau adsorbées. Dans ces conditions, la concentration des défauts orientationnels peut devenir très supérieure à celle des défauts ioniques.

Lorsque la teneur en eau croît, les chances d'apparition des défauts orientationnels augmentent, ce qui entraîne une extension vers les basses températures du domaine de conductivité correspondant (ex. fig. 10 à 14). D'autre part, l'accroissement très important de la conductivité avec l'hydratation (fig. 9) trahit le caractère « intrinsèque » des mécanismes mis en jeu.

Tant que la teneur en eau ne dépasse pas environ 8 p. 100, le présent domaine de conductivité s'étend jusqu'aux températures les plus élevées atteintes dans les expériences ($\sim$ 330°K). Le passage par 273°K, qui ne fait apparaître aucune singularité, n'apporte donc pas dans ce cas de modifications structurales susceptibles de perturber la conductivité.

Les énergies d'activation mises en jeu sont comprises entre 10 et 14,5 kcal·mole^{-1} (fig. 17) ; elles croissent avec la teneur en eau et varient avec la nature du cation compensateur, mais restent de l'ordre de grandeur des énergies calculées par Bjerrum pour la création et la migration d'un défaut orientationnel. Les variations observées avec la teneur en eau et la nature du cation peuvent être dues à des modifications des barrières de potentiel en fonction des effets stériques et des interactions cation-eau.

B. — Conductivité a haute température ($T > 273$°K)

Pour les teneurs en eau supérieures à 8 p. 100, une cassure apparaît à 273°K, suivie d'un nouveau domaine linéaire dans la représentation $\log \varepsilon'' = f(1/T)$ (fig. 10 à 14).

Les énergies d'activation de ce domaine de conductivité sont inférieures à celles du domaine des moyennes températures, et décroissent sensiblement à mesure que la teneur en eau croît (fig. 18). Elles se classent dans l'ordre des pouvoirs polarisants des cations (fig. 27), sauf pour le Cs. L'ordre $Q_{Li} > Q_{Na} > Q_K$ est bien celui que l'on peut attendre, si l'énergie mise en jeu est le reflet de l'énergie de liaison des cations

aux molécules d'eau d'hydratation. Le césium peut être classé à part en raison de son volume, et compte tenu du fait que l'espacement interfeuillets de la montmorillonite Cs ne dépasse pas celui d'une couche d'eau.

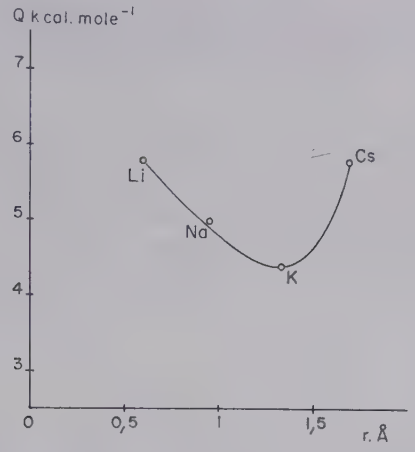


FIG. 27. — *Énergie d'activation de la conductivité pour T > 273°K et une teneur en eau de 20 p. 100 en fonction des rayons ioniques des cations*

Ces énergies d'activation, qui varient entre 8 et 4 kcal·mole^{-1} lorsque la teneur en eau croît, correspondent aux énergies d'activation de migration des cations compensateurs dans le film d'eau adsorbée (J. D. OSTER, P. F. LOW, 1963 ; R. CALVET, 1966).

Au-dessus de 273°K, et pour des teneurs en eau suffisantes, les cations peuvent donc intervenir plus directement dans la conductivité, soit comme porteurs de charges eux-mêmes, soit dans le type de liaison qu'ils imposent aux molécules d'eau. Ces dernières peuvent être alors dans un état voisin de celui de l'eau liquide, comme le suggère le saut de conductivité qui apparaît au voisinage de 273°K pour les plus fortes hydratations (environ 20 p. 100 d'eau). Ce saut de conductivité traduit en effet un véritable changement de phase de l'eau adsorbée.

2. Effet Maxwell-Wagner

C'est essentiellement la représentation tg $\delta = f(T)$ qui est utilisée pour dégager les principaux caractères de cette absorption.

La fréquence du champ électrique et la teneur en eau, donc la valeur de la conductivité (fig. 15), ont une influence déterminante sur l'intensité de l'absorption. Celle-ci existe cependant, quelle que soit la teneur en eau, pour les quatre échantillons de montmorillonite. Les courbes représentant les angles de perte maxima tg δ_m en fonction de la teneur en eau (fig. 28) passent par une valeur maximum à une teneur en eau qui est sensiblement la même pour les quatre échantillons (environ 18 p. 100 d'eau). On peut aussi remarquer une assez grande similitude entre les quatre courbes, tout se passe en effet comme si l'évolution du phénomène était essentiellement conditionnée par la variation de composition du milieu.

On peut donc considérer que l'absorption à moyenne température est bien due à un effet du type Maxwell-Wagner. Par suite, la teneur en eau de 18 p. 100 doit correspondre à un effet d'hétérogénéité particulièrement marqué, ce qui n'est pas en désaccord avec le fait que la montmorillonite se trouve alors dans la zone de passage entre l'état une couche et l'état deux couches dans les espaces interfeuillets.

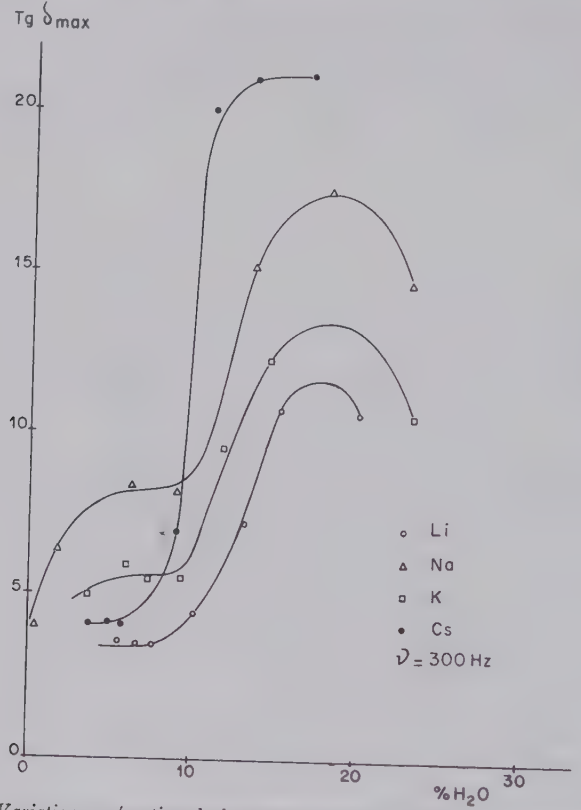


FIG. 28. — *Variation en fonction de la teneur en eau, du facteur de dissipation maximum de l'absorption à moyenne température*

3. Les phénomènes de pertes par absorption dipolaire

L'absorption à basse température, qui réunit tous les caractères d'une absorption dipolaire, et dont l'énergie d'activation est sensiblement égale à l'énergie de relaxation des molécules d'eau dans la glace, peut être attribuée à la rotation des dipôles formés par les molécules d'eau.

Le mécanisme de cette rotation doit cependant être différent de celui qui intervient dans la conductivité du type orientationnel, puisque le phénomène apparaît dans un autre intervalle de températures, et dans un domaine d'hydratation plus limité.

Les figures 22 à 24, qui nous ont permis de déterminer l'énergie d'activation de l'absorption, suggèrent certaines remarques.

1° L'absorption dipolaire ne se manifeste pas aux mêmes températures pour les trois échantillons de montmorillonite. La montmorillonite Li absorbe à une température sensiblement plus élevée (environ 200°K) que les montmorillonites Na et K (environ 170°K).

2° Les temps de relaxation dipolaire diminuent à mesure que la teneur en eau croît, ce qui traduit un affaiblissement progressif des contraintes auxquelles sont soumis les dipôles.

3° *L'absorption à basse température n'est observable que dans des domaines limités d'hydratation.* C'est un fait dont la signification nécessite quelques développements.

En portant graphiquement, en fonction de la teneur en eau, la valeur maximum ε''_m du facteur de perte de l'absorption dipolaire des échantillons de montmorillonite, on obtient des courbes représentant, en fonction des teneurs en eau, les variations des pertes maxima par effets dipolaires (à une fréquence donnée).

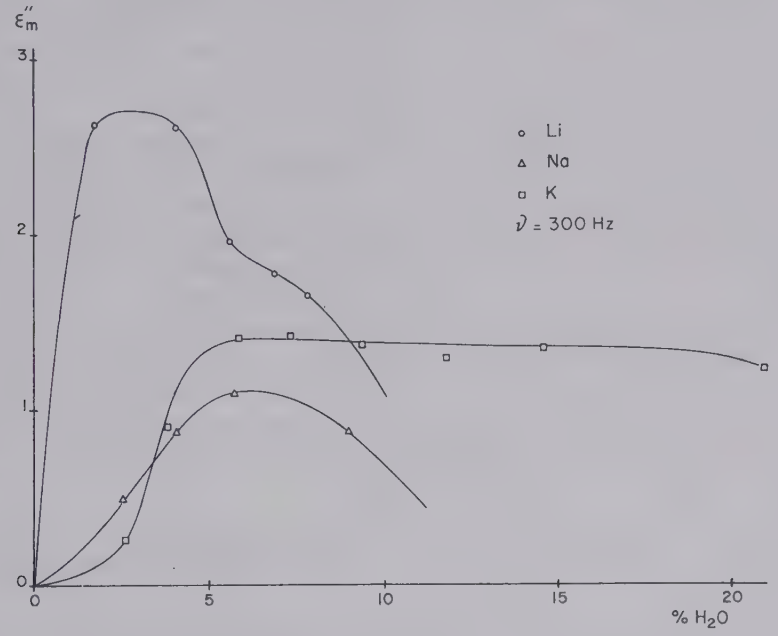


FIG. 29. — *Variation du facteur de perte maximum de l'absorption dipolaire, en fonction de la teneur en eau*

Les courbes de la figure 29 délimitent ainsi les domaines d'hydratation où l'absorption dipolaire se manifeste. Mais on voit de plus que l'intensité de l'absorption varie avec la nature du cation compensateur et la teneur en eau. Les différences de comportement des trois systèmes cation-argile sont particulièrement apparentes sur cette représentation graphique, et il est possible d'en tirer une conclusion importante :

Les processus d'hydratation de la montmorillonite varient avec la nature du cation échangeable, mais il existe, dans un domaine déterminé d'hydratation, une structure de l'eau interfeuillets favorable à l'apparition d'une absorption dipolaire. L'intensité de cette absorption est liée à la structure de l'eau adsorbée, et son domaine d'existence est délimité par le mode d'hydratation du minéral.

4. Conclusion de la deuxième partie

L'exposé des propriétés diélectriques de la montmorillonite, et la tentative d'interprétation qui en a été donnée, ont permis de préciser un certain nombre de faits en ce qui concerne les propriétés de l'eau adsorbée, nous en rappelons les points essentiels.

Les caractéristiques diélectriques du système montmorillonite-eau sont dominées par la nature et les propriétés du film d'eau adsorbée.

1° La conductivité en courant alternatif de basse fréquence est assurée par des charges libres existant au sein des couches d'hydratation.

Le transfert des charges libres responsables de la conductivité se fait suivant des modalités différentes selon la température et selon la teneur en eau du milieu.

— Aux températures inférieures à 273°K, et pour toutes les teneurs en eau, la conductivité est due à une migration de protons mettant en jeu deux mécanismes différents, dont la température définit les importances relatives.

— Aux températures inférieures à 200°K, la conductivité peut être attribuée à des transferts de protons le long des liaisons hydrogène du réseau de l'eau. Ces « défauts translationnels » sont favorisés par la présence des charges résiduelles positives des cations. Ce domaine de conductivité a par suite été défini comme « extrinsèque ».

— Aux températures supérieures à 200°K, la conductivité peut être attribuée à un mécanisme de transfert de protons par des rotations limitées des molécules d'eau. Ces « défauts orientationnels » résultent de désordres apparaissant dans le réseau de l'eau par suite d'effets thermiques. La conductivité est du type « intrinsèque ».

— Au-dessus de 273°K, et pour des teneurs en eau supérieures à celles qui assurent la formation d'une seule couche d'eau dans les espaces interfeuillets, un nouveau type de conductivité apparaît, dans lequel pourrait intervenir en plus un processus de migration des ions échangeables.

2° A côté des processus de migration ionique que décèle l'existence de divers mécanismes de conductivité, nous avons pu mettre en évidence une absorption dipolaire du type Debye.

Les molécules d'eau adsorbées donnent lieu à une absorption par rotation moléculaire associée à des défauts de réseau dans le domaine des ondes kilométriques, à des températures comprises entre 170°K et 200°K. Le domaine d'existence et l'intensité de cette absorption sont fortement influencés par la nature du cation compensateur, et par le mode d'hydratation des surfaces.

La confrontation de ces résultats avec les renseignements obtenus dans la première partie de ce travail fait l'objet des prochains chapitres, elle permettra d'étudier les aspects structuraux de l'adsorption de l'eau par la montmorillonite.

TROISIÈME PARTIE

DISCUSSION ET INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE SYNTHÉTIQUE DES RÉSULTATS DES DEUX PREMIÈRES PARTIES

1. Introduction

Les mécanismes proposés pour rendre compte des phénomènes d'absorption et de conductivité donnent un rôle prépondérant aux molécules d'eau et aux cations qui doivent être associés dans des structures qu'il nous reste à définir. Certains éléments de ces structures sont imposés d'une part, par des considérations stériques, et d'autre part, par l'accord nécessaire entre les résultats expérimentaux des deux premières parties.

L'absorption dipolaire semble, plus que les pertes par conductivité, liée à des états particuliers de l'eau adsorbée. Elle ne se manifeste en effet, pour les différents échantillons de montmorillonite, qu'à des teneurs en eau inférieures à deux couches interfeuillets, et elle présente une intensité maximum pour les hydratations correspondant au premier palier des courbes d'ouverture des espaces interfeuillets (comparer à ce sujet les figures 3 et 28).

L'absorption dipolaire des molécules d'eau adsorbées se manifeste pour les montmorillonites Li et Na dans des domaines d'hydratation plus réduits que pour la montmorillonite K ; or, on a déjà vu que le potassium favorise l'homogénéité et la stabilité de certains états d'hydratation.

Il faut donc rechercher, dans le domaine d'hydratation exploré, les limites d'existence et le « poids statistique » des différents états d'équilibre des systèmes montmorillonite-eau. C'est essentiellement l'étude détaillée des variations d'espacements interfeuillets au cours de l'adsorption d'eau par la montmorillonite qui peut nous apporter ces renseignements.

2. Stabilité des états d'hydratation de la montmorillonite

La variation des espacements interfeuillets au cours de l'hydratation est caractérisée par l'existence de deux paliers : le premier au voisinage de 11,7 Å, le second à 15,5 Å (fig. 30). Ces deux paliers correspondent nécessairement à des états relativement stables des systèmes argile-eau. Comme nous l'avons montré, le premier palier ne caractérise pas un milieu homogène, mais un mélange en proportions constantes d'espacements à 10 Å et à 12,4 Å (l'espacement à 10 Å correspondant à des feuillets

accolés, et l'espacement à 12,4 Å à des feuillets séparés par une seule couche d'eau, que nous appellerons désormais « monocouche »). Ce mélange forme donc un interstratifié double. La zone de passage de l'état monocouche à l'état deux couches correspond, par contre, à une interstratification triple.

Les diagrammes de Brown et Mac Evan (voir première partie, chap. II) sont applicables à des interstratifiés doubles et ne sont donc utilisables que dans les limites de formation du premier palier des courbes de la figure 3. Cependant l'ensemble du processus de gonflement de la montmorillonite peut être représenté assez simplement en utilisant un diagramme triangulaire bâti sur le modèle de ceux proposés par E. C. Jonas et T. E. Brown (1959) pour l'identification des composants d'interstratifiés triples.

a) *Diagramme pour l'analyse des interstratifiés triples*

La figure 30 donne le schéma de principe du diagramme relatif à une interstratification triple 10 Å ; 12,4 Å ; 15,4 Å.

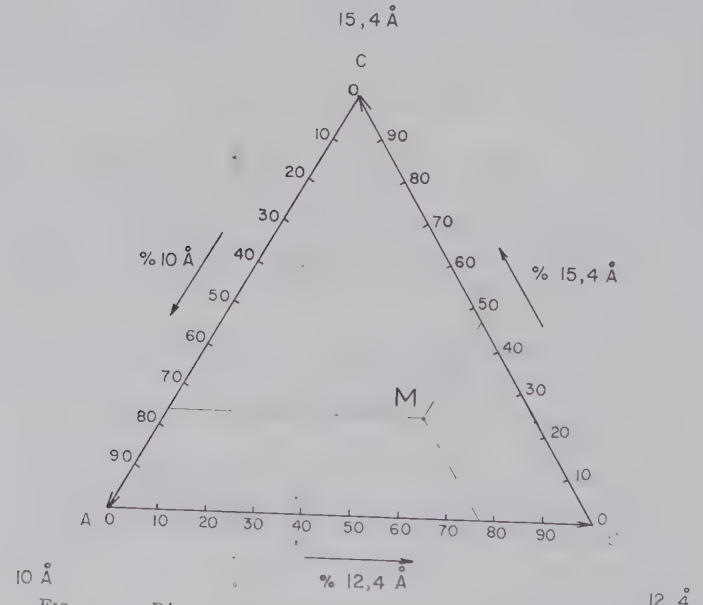


Fig. 30. — *Diagramme de représentation des interstratifications triples*

Tout point pris sur un côté du triangle équilatéral ABC représente un mélange binaire :

Sur AB : mélange 10 Å-12,4 Å correspondant aux espacements interfeuillets pour 0 et 1 couche d'eau,

Sur BC : mélange 12,4 Å-15,4 Å correspondant à 1 et 2 couches d'eau,

Sur CA : mélange 10 Å-15,4 Å correspondant à 0 et 2 couches d'eau.

Tout point M intérieur au triangle représente un mélange ternaire 10 Å ; 12,4 Å ; 15,4 Å. Si chaque côté constitue une échelle de pourcentage pour chacune des trois

phases, les coordonnées du point M par rapport aux trois axes donnent les proportions de chacune des phases du mélange. Ce diagramme permet par conséquent de représenter toutes les combinaisons possibles des trois phases.

A chaque complexe d'interstratification correspond un espacement apparent d_{001} donné des feuillets ; on peut donc préciser cet espacement pour tout point M du diagramme triangulaire.

La détermination de l'espacement apparent peut être faite soit par calcul, soit expérimentalement, si l'on dispose de mélanges de composition connue.

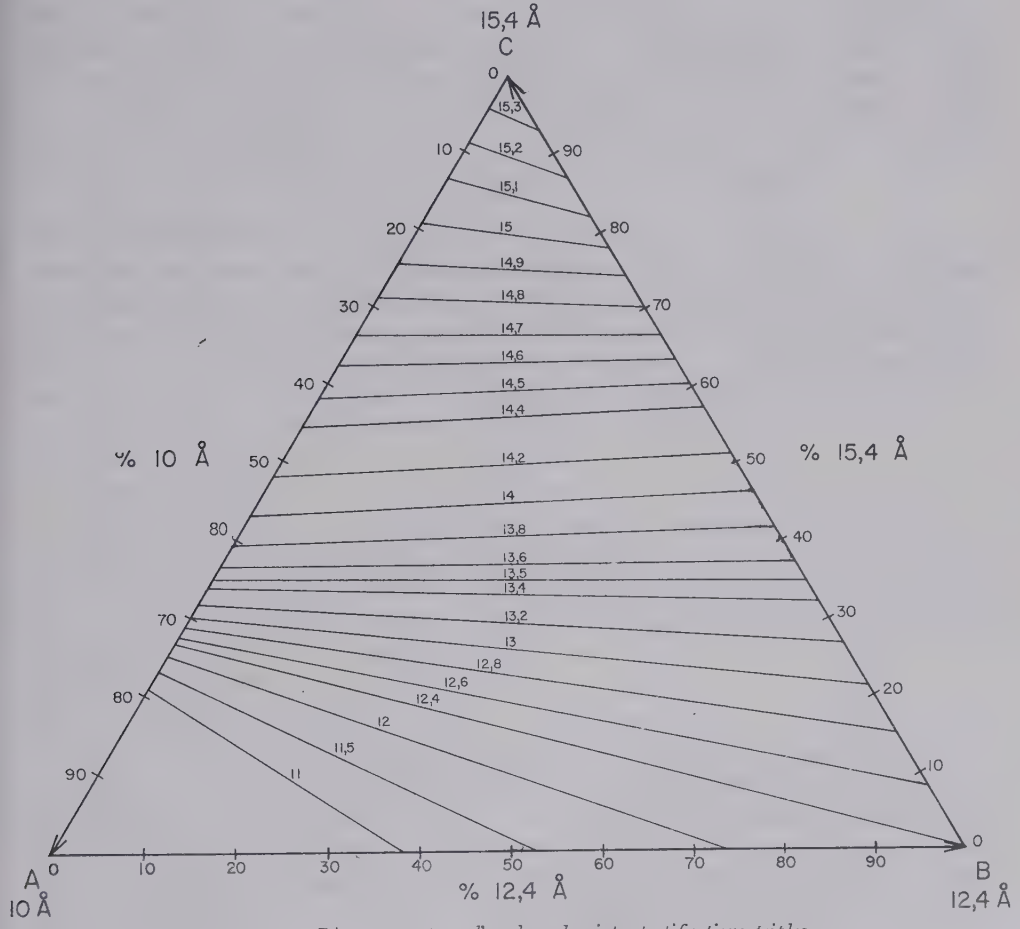


Fig. 31. — *Diagramme pour l'analyse des interstratifications triples*
(Courbes d'isoéquidistances apparentes)

Les points situés sur les trois axes représentent des mélanges binaires. Brown et Mac Ewan ont déterminé les espacements correspondants par des calculs qui ont été rappelés dans la première partie. Si ce calcul est possible pour les mélanges binaires, il est à peu près inextricable pour les mélanges ternaires, il faut donc recourir à une détermination expérimentale. C'est ainsi que Jonas et Brown ont procédé. Théoriquement, une infinité de combinaisons ternaires peut donner le même espacement

apparent, et la courbe qui joint les points représentatifs de cet espacement a pour extrémités sur les axes les deux points équivalents des mélanges binaires. On peut ainsi obtenir un ensemble de courbes « d'isoéquidistances apparentes » qui joignent tous les points représentatifs des mélanges binaires ou ternaires correspondant au même espacement apparent.

Les courbes déterminées par JONAS et BROWN ne s'écartent qu'assez faiblement des droites qui joignent les deux points équivalents portés sur les côtés du triangle, Les courbes d'isoéquidistances sont donc représentées par ces droites sur le diagramme de la figure 31.

La détermination des composants d'un mélange à l'aide du diagramme de la figure 31 reste assez imprécise ; mais ce diagramme peut toutefois permettre d'apporter un schéma satisfaisant du processus d'ouverture des espaces interfeuillets de la montmorillonite, au cours de l'hydratation.

b) *Schéma des processus d'ouverture de la montmorillonite*

Sur la figure 31, le point représentatif d'un système montmorillonite-eau partant de l'état A (feuillets accolés) et évoluant vers l'état C (deux couches d'eau interfeuillets) peut évidemment suivre une infinité de parcours. Le trajet choisi doit en réalité respecter les caractères particuliers du processus d'hydratation du système, ce qui limite le choix.

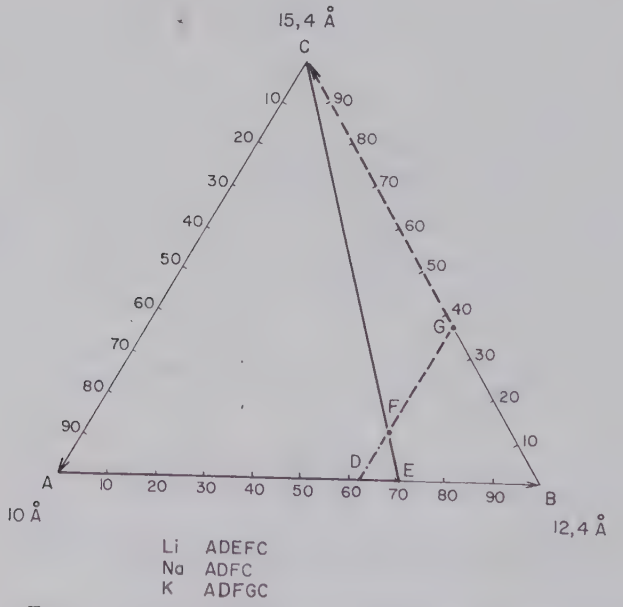


FIG. 32. — *Représentation schématique du processus d'ouverture des espaces interfeuillets de la monlmorillonite*

En prenant comme premier exemple le schéma théorique d'hydratation des figures 4 et 5, on voit aisément que le point représentatif du système partant de A se déplace vers B suivant l'axe AB, puis vers C suivant l'axe BC. On pourrait de même imaginer théoriquement un système passant directement de A à C. Ce sont là deux cas

extrêmes et les comportements des différents échantillons de montmorillonite s'en écartent plus ou moins.

Pour schématiser le mécanisme d'ouverture des espaces interfeuillets de la montmorillonite au cours de l'hydratation, on peut décrire, sur un diagramme triangulaire, des parcours qui rendent compte des conclusions de la première partie de ce travail.

Dès que la pression partielle de vapeur d'eau s'écarte de zéro, une grande partie des feuillets s'ouvre rapidement à 12,4 Å, et le reste demeure à 10 Å : le point représentatif du système parcourt donc l'axe AB (fig. 32) jusqu'au pourcentage d'intervalles à 12,4 Å correspondant au palier de la courbe de la figure 3. C'est-à-dire jusqu'au point D pour les montmorillonites Na et K (~ 63 p. 100 d'espacements à 12,4 Å) et jusqu'au point E pour la montmorillonite Li (~ 70 p. 100 d'espacements à 12,4 Å).

Lorsque le premier palier des courbes d'ouverture est dépassé, les trois systèmes passent par un état d'interstratification triple ; autrement dit, leur point représentatif quitte l'axe AB pour décrire une courbe intérieure au triangle ABC (1).

1° *Montmorillonite K.*

On a vu qu'après le palier correspondant à 63 p. 100 d'espacements à 12,4 Å (point D), la montmorillonite K suit pratiquement le schéma d'ouverture théorique des figures 4 et 5 ; c'est-à-dire que le point représentatif du système n'effectue qu'un parcours réduit à l'intérieur du triangle ABC et arrive en C en suivant une grande partie de l'axe BC. Le processus d'ouverture des feuillets de la montmorillonite K peut donc être schématisé par le parcours ADGC du diagramme de la figure 32.

2° *Montmorillonite Li.*

Le palier des 70 p. 100 d'espacements à 12,4 Å franchi, la montmorillonite Li passe très rapidement à 15,4 Å, en s'écartant considérablement du schéma théorique. C'est-à-dire que les feuillets passent, soit de 12,4 Å à 15,4 Å, soit directement de 10 Å à 15,4 Å. Ce processus d'ouverture est représenté par le parcours AEC du diagramme triangulaire.

3° *Montmorillonite Na.*

Le comportement de la montmorillonite Na est d'abord voisin de celui de la montmorillonite K, puis devient identique à celui de la montmorillonite Li après le palier de 63 p. 100 d'intervalles à 12,4 Å (voir aussi au sujet du comportement intermédiaire de la montmorillonite Na, les figures 1 et 2). Ce caractère de la montmorillonite Na est mis en évidence en choisissant le parcours ADFC du diagramme triangulaire ; la partie ADF est commune avec la montmorillonite K, et la partie FC avec la montmorillonite Li.

c) *Application — Stabilité de la monocouche*

Tout point pris sur les parcours ADFG et ADEFC du diagramme de la figure 32 représente un (et un seul) mélange de deux ou de trois phases. Ce diagramme permet

(1) Le nombre de courbes possible est évidemment infini. Il semble toutefois logique de suivre des trajets linéaires, en l'absence d'informations supplémentaires qui pourraient justifier un autre choix.

en outre de déterminer pour chaque point la composition du mélange, c'est-à-dire la proportion de chacune des phases qui le constituent (10 Å, 12,4 Å ou 15,4 Å).

A chaque point est d'autre part attaché un espacement apparent d_{001} donné, que nous pouvons repérer sur la figure 31.

On voit ainsi qu'à chaque valeur de l'espacement apparent d_{001} des échantillons de montmorillonite étudiés, doit correspondre une proportion définie de la phase à 12,4 Å.

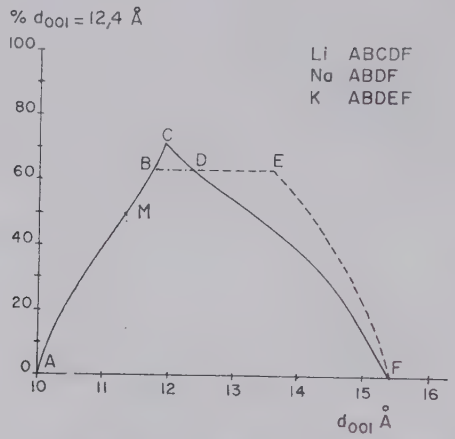


FIG. 33. — *Pourcentage d'espacements à 12,4 Å de la montmorillonite, en fonction de l'espacement apparent* d_{001}

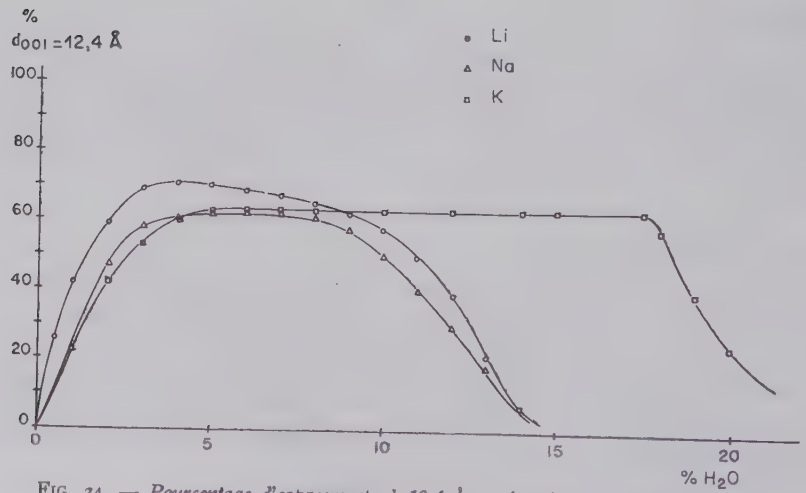


FIG. 34. — *Pourcentage d'espacements à 12,4 Å en fonction de la teneur en eau, pour les montmorillonites Li, Na et K*

La figure 33 représente le pourcentage d'espacements à 12,4 Å (état monocouche) des montmorillonites Li, Na et K, en fonction de l'espacement apparent d_{001}. A titre d'exemple, le point M correspond à un système donnant un espacement apparent de 11,4 Å, et contenant pour les montmorillonites Li, Na et K, la même proportion de 50 p. 100 d'espacements à 12,4 Å.

Le graphique de la figure 33 associé aux courbes de la figure 3 permet de déterminer pour chaque teneur en eau, la proportion des trois phases dans les différents échantillons. Nous pouvons de cette façon étudier la stabilité de chacune des phases au cours du processus d'hydratation.

La figure 34 représente, pour les trois échantillons de montmorillonite, le pourcentage d'espacements à 12,4 Å en fonction de la teneur en eau. On voit, ici encore que la stabilité de la monocouche au cours de l'adsorption est plus grande avec le potassium qu'avec le lithium et le sodium. De plus, ces nouvelles indications permettent de rechercher les liaisons qui existent éventuellement entre les diverses propriétés diélectriques et les différents états du minéral.

La comparaison des figures 29 (qui représente, rappelons-le, la variation des pertes maxima par effet dipolaire en fonction des teneurs en eau) et 34 est révélatrice des rapports étroits qui existent entre l'absorption dipolaire et la monocouche. On peut voir en effet que les domaines d'existence de l'absorption dipolaire sont absolument comparables aux domaines d'existence de l'espacement interfeuillets correspondant à une monocouche ; et que les intensités de l'absorption varient sensiblement comme la proportion d'espacements à 12,4 Å dans les différents échantillons de montmorillonite.

Cette concordance des résultats, compte tenu des approximations faites et de la précision des mesures, tant en ce qui concerne les propriétés diélectriques, que la détermination des proportions d'espacements monocouche, souligne qu'il ne s'agit ni d'un effet secondaire, ni d'une simple coïncidence.

On peut cependant remarquer que les mesures par diffraction de rayons X ont été faites à + 20°C, alors que l'absorption diélectrique se manifeste dans le domaine des ondes kilométriques à — 80°C. Il existe donc une relation directe entre les structures de l'eau à basse température et à température ambiante.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons établi des diagrammes de diffraction de rayons X jusqu'à — 130°C, et ceux-ci ne font effectivement pas apparaître de variations des distances interfeuillets par rapport à 20°C (dans le cas des teneurs en eau inférieures à 20 p. 100).

3. Rapports entre les propriétés diélectriques et les états d'hydratation de la montmorillonite

Les propriétés diélectriques de la montmorillonite sont essentiellement attribuées à la présence de l'eau adsorbée et aux interactions cation-eau.

Les mécanismes proposés pour rendre compte de la conductivité et de l'absorption dipolaire sont analogues à ceux que l'on peut rencontrer dans la glace. Ces derniers sont cependant profondément modifiés par la présence des cations qui jouent un rôle d'impuretés (présence de charges résiduelles positives dans les couches d'eau), et un rôle stabilisateur ou perturbateur dans la structure des couches d'eau fixées à la surface du minéral.

Le recoupement des données de la diffraction des rayons X et des mesures diélectriques permet de résumer dans un tableau schématique, les différents résultats obtenus au cours des précédents chapitres.

On peut remarquer que chaque état d'hydratation de la montmorillonite présente des caractères spécifiques. Certaines propriétés diélectriques des systèmes argile-eau

TABLEAU 7

Nombre de couches d'eau	Absorption dipolaire	Conductivité basse température (extrinsèque)	Conductivité moy. température (intrinsèque)	Singularité à 273°K cassure ou saut de conductivité	Nouveau domaine de conductivité à T > 273°K
1	+	+	+	—	—
2	—	+	+	+ cassure	+
> 2	—	+	+	+ saut de conductivité	+

(Nota : le signe + signifie que le phénomène existe, le signe — qu'il n'existe pas).

sont étroitement liées à une structure donnée, et d'autres sont, par contre, communes à plusieurs états de ces mêmes systèmes. C'est ainsi que :

a) *La formation d'une couche monomoléculaire d'eau dans les espaces interfeuillets de la montmorillonite entraîne :*

1° L'apparition dans le domaine des ondes kilométriques, à basse température, d'une absorption dipolaire caractéristique de la structure de l'eau adsorbée.

L'étendue des domaines d'hydratation pour lesquels se manifeste cette absorption dipolaire, est en relation étroite avec la nature du cation compensateur qui joue un rôle déterminant dans la stabilité de la monocouche.

2° La manifestation de phénomènes de pertes par conductivité selon deux processus définis, pour des températures comprises entre 130°K et 330°K.

Le passage par 273°K ne fait apparaître aucune singularité dans les phénomènes de conductivité observés, il semble par conséquent que la structure de l'eau adsorbée sous forme d'une monocouche est très stable vis-à-vis de la température.

b) *L'évolution des systèmes de l'état monocouche vers un état à deux couches a pour conséquence :*

1° La disparition progressive de l'absorption dipolaire, ce qui doit correspondre à une modification sensible de la structure de l'eau adsorbée.

2° L'apparition d'un nouveau domaine de pertes par conductivité au-dessus de 723°K.

Jusqu'à la température de 273°K, les deux domaines de conductivité initiaux ne sont pas affectés par le passage à deux couches. Il peut cependant se produire, pour les plus fortes teneurs en eau (supérieures à 25 p. 100), un saut de la conductivité au voisinage de 273°K. Ce saut peut être interprété par un changement de phase de l'eau adsorbée.

CHAPITRE II

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX A PARTIR D'UN MODÈLE STRUCTURAL DE LA MONOCOUCHE

1. Structure et propriétés de la monocouche

Les conclusions du chapitre précédent soulignent que chaque ensemble de couches d'hydratation présente des caractères spécifiques. Cependant les résultats des expériences rapportées dans le présent travail concernent surtout l'eau adsorbée sous la forme d'une couche unique.

La formation de la monocouche paraît révélatrice d'un comportement spécifique du minéral. Cela n'est pas étonnant puisque la première couche est, plus que toutes celles qui peuvent être adsorbées par la suite, en relation étroite avec la surface du silicate.

Les résultats expérimentaux ont surtout mis l'accent sur les interactions cation-eau, mais on ne doit pas négliger le rôle des surfaces cristallines. C'est donc en gardant présente à l'esprit la nécessité d'associer les trois éléments cation, eau, surface, que la recherche d'un modèle structural de la monocouche peut être entreprise.

Les éléments de base de l'association monocouche-surface cristalline sont d'abord définis. Un modèle est ensuite proposé et on montre enfin que ce modèle permet de rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux.

a) *Recherche et description d'un modèle*

α) Éléments de base.

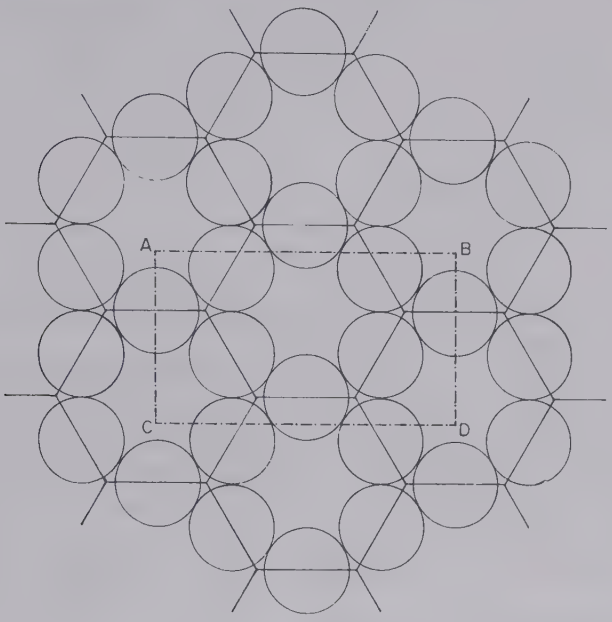
1° *Répartition des cations à la surface des feuillets.*

La surface des feuillets est formée d'atomes d'oxygène délimitant des cavités hexagonales au niveau desquelles sont fixés les cations. La maille élémentaire du minéral comprend quatre de ces cavités hexagonales (fig. 35).

La masse molaire de la montmorillonite est de 720 g et sa capacité d'échange de 94 milliéquivalents pour 100 grammes, il y a donc :

$$\frac{720 \times 94}{100} = 680 \text{ méq. par maille-gramme.}$$

Ce chiffre correspond à 0,68 cation monovalent par maille, c'est-à-dire à 0,17 cation par cavité hexagonale, soit très sensiblement à un cation pour six cavités hexagonales du même feuillet (ou ce qui revient au même pour six cavités hexagonales de l'ensemble formé par les plans en contact de deux feuillets adjacents).



Feuillet vu ⊥ au Plan 001. (Seuls les oxygènes de la couche tétraédrique sont représentés.)
ABCD: contour de la maille élémentaire.
AB = a = 5,3 Å
AB = b = 9,05 Å

FIG. 35. — *Réseau des atomes d'oxygène de la surface des feuillets de montmorillonite*

La répartition des cations à la surface du minéral est désordonnée, ceux-ci ne sont donc pas distribués régulièrement sur l'ensemble des cavités hexagonales (S. B. HENDRICKS, 1945 ; J. MERING, R. GLAESER, 1954). De plus, chaque cation n'est pas partagé entre les deux feuillets adjacents, mais appartient à l'un d'eux (situation dissymétrique).

2° *État d'hydratation des cations.*

Dans le déroulement du processus d'adsorption de l'eau par les différents échantillons de montmorillonite, on a vu que la monocouche ne se forme pas dans la totalité des espaces interfeuillets ; elle présente cependant une importance relative maximum pour certains états d'hydratation (fig. 34). Étant donné que la proportion maximum d'espacements monocouche correspond parallèlement à des effets diélectriques maxima, il est nécessaire de déterminer le rapport qui existe alors entre le nombre de molécules d'eau et le nombre de cations compensateurs. On peut calculer une valeur moyenne de ce rapport, en admettant d'une part, que les cations sont répartis de façon identique sur les surfaces externes et internes des cristallites, et d'autre part,

que l'état d'hydratation est sensiblement le même pour tous les cations. Il a été montré que dans la première phase de l'hydratation, phase qui aboutit à la monocouche, environ un tiers des feuillets demeurent « fermés » ; on effectue donc le calcul en ne tenant compte que des cations effectivement hydratables, c'est-à-dire de ceux qui correspondent aux surfaces accessibles.

Le calcul utilise les données suivantes :

Capacité d'échange totale	94 méq/100 g
Surface spécifique totale	810 m^2/g
Surface interne	720 m^2/g
Surface externe	90 m^2/g
Capacité d'échange surface interne	84 méq/100 g
Capacité d'échange surface externe	10 méq/100 g

Montmorillonite Li.

La proportion maximum de feuillets à 12,4 Å, 71 p. 100, est obtenue pour une teneur en eau comprise entre 3 et 4 p. 100.

La fraction de la capacité d'échange « hydratable » est, dans ces conditions :

Surface externe	10 méq/100 g
Surface interne	60 méq/100 g
Total	70 méq/100 g

d'autre part :

3,5 p. 100 d'eau correspondent à		195 mmole/100 g
et 4 p. 100	— à	222 mmole/100 g

Le rapport eau-cation est par suite :

$$\text{pour 3,5 p. 100 d'eau} : \frac{195}{70} = 2{,}8$$

$$\text{pour 4 p. 100 d'eau} : \frac{222}{70} = 3{,}2$$

Il y a donc en moyenne 3 molécules d'eau par cation.

Montmorillonites Na et K.

La proportion maximum de feuillets à 12,4 Å, 63 p. 100, est obtenue entre 5 et 6 p. 100 d'eau.

Fraction de capacité d'échange « hydratable » :

Surface externe	10 méq/100 g
Surface interne	53 méq/100 g
Total	63 méq/100 g

Quantité d'eau adsorbée :

5,5 p. 100 correspondent à	303 mmole/100 g
et 6 p. 100 correspondent à	333 mmole/100 g

Rapport eau-cation :

$$\text{à 5,5 p. 100 d'eau} : \frac{306}{63} = 4{,}85$$

$$\text{à 6 p. 100 d'eau} : \frac{334}{63} = 5{,}3$$

Il y a donc en moyenne 5 molécules d'eau par cation.

Montmorillonite Cs.

La proportion maximum de feuillets à 12,4 Å est de 100 p. 100 entre 9 et 10 p. 100 d'eau adsorbée.

Capacité d'échange hydratable ..... 94 méq/100 g

Quantité d'eau adsorbée :

à 9 p. 100 ..... 500 mmole/100 g

à 10 p. 100 ..... 555 mmole/100 g

Rapport eau-cation :

$$\text{à 9 p. 100 d'eau} : \frac{500}{94} = 5{,}3$$

$$\text{à 10 p. 100 d'eau} : \frac{555}{94} = 5{,}8$$

L'ordre de grandeur est donc aussi de 5 molécules d'eau par cation.

3° *Mode de superposition des feuillets.*

C'est un point important puisqu'il faut tenir compte de l'ensemble des deux surfaces entre lesquelles s'organisent les molécules d'eau.

Les types d'empilements dans les phyllites se ramènent à trois (G. Pedro, 1965), mais ce sont les positions relatives des cavités hexagonales de deux feuillets adjacents qui sont ici intéressantes à connaître, et non les positions relatives des mailles des deux réseaux ; on distinguera donc les cas suivants (on peut se reporter à la figure 35) :

Superposition régulière.

Les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents sont exactement face à face, ce qui correspond à une périodicité rigoureuse, ou à des rotations des feuillets de 60° ou 120° autour de l'axe commun des cavités hexagonales.

Désordre translationnel.

Les feuillets sont empilés avec des translations régulières qui font généralement intervenir un glissement suivant l'axe *b* d'un vecteur multiple de *b*/3 (J. Escard-Longuet et *al.*, 1960). Une rotation des feuillets de 60° ou 120° ne modifie pas la position relative des cavités hexagonales.

Désordre complet

Les feuillets subissent les uns par rapport aux autres des translations et des rotations quelconques. Ce type d'empilement est appelé « turbostratique ».

Le problème posé par le mode de superposition des feuillets de montmorillonite n'est pas encore aujourd'hui résolu de façon satisfaisante. On s'accorde pourtant à reconnaître que cet empilement n'est pas réellement turbostratique, mais fait vraisemblablement intervenir des translations du type *b*/3. C'est en effet un moyen d'interpréter les caractères particuliers des bandes de diffraction *hk*, où *k* est un multiple de 3 (J. Escard-Longuet et *al.*, 1960 ; A. Oberlin, J. Mering, 1962).

4° *Organisation en couche des molécules d'eau.*

De nombreux auteurs admettent que la structure de l'eau interfeuillets présente une configuration régulière définie (J. E. Gieseking, 1949 ; R. E. Grim, 1953 ; H. Pezerat, J. Mering, 1958), et vraisemblablement des similitudes avec la struc-

ture de la glace (H. H. Macey, 1942 ; E. Forslind, 1948 ; C. T. de Wit et P. L. Arens, 1950). On a montré, ici même, que certaines propriétés mesurées ont des caractéristiques analogues à celles que l'on peut déterminer de la même manière pour la glace. Nous rappelons donc brièvement les traits essentiels de la structure de la glace normale (J. D. Bernal, R. H. Fowler, 1933) : chaque molécule d'eau se trouve au centre d'un tétraèdre dont les quatre sommets sont occupés chacun par une molécule d'eau. La molécule centrale échange avec ses voisines quatre liaisons hydrogène. Deux de ces liaisons font intervenir les protons de la molécule d'eau, et les deux autres, les orbitales négatives dirigées suivant les deux autres directions tétraédriques.

Les quatre liaisons hydrogène forment donc entre elles des angles très peu différents de 110°, et chaque molécule d'eau occupe un volume sphérique de 1,38 Å de rayon.

Dans la glace hexagonale, la répartition des molécules d'eau est telle que l'on peut distinguer des couches dans lesquelles ces molécules d'eau sont distribuées suivant des hexagones du type « chaise » (fig. 36). C'est une couche d'eau bâtie sur ce modèle qui est utilisée dans certains des schémas déjà proposés pour la structure de l'eau adsorbée par les phyllites, et qui sera finalement adoptée dans le modèle que nous décrirons.

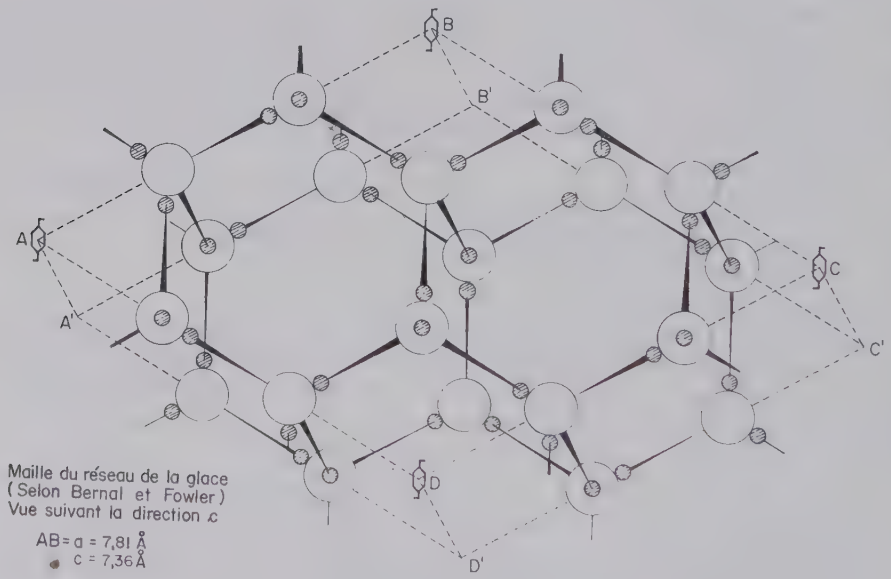


Fig. 36. — *Structure de la glace hexagonale*

β) *Étude critique des modèles existants.*

Les différents modèles de couches d'eau respectent tous une répartition hexagonale des molécules, mais soit en couches planes, soit suivant une conformation identique à celle des couches de la glace.

— Le schéma de Hendricks-Jefferson (1938).

Les molécules d'eau forment un réseau hexagonal plan dont les dimensions sont identiques à celles du réseau des oxygènes de base des tétraèdres de la couche tétraé-

drique du silicate. Une molécule d'eau sur deux est liée par une liaison hydrogène à un oxygène du réseau de l'argile (fig. 37).

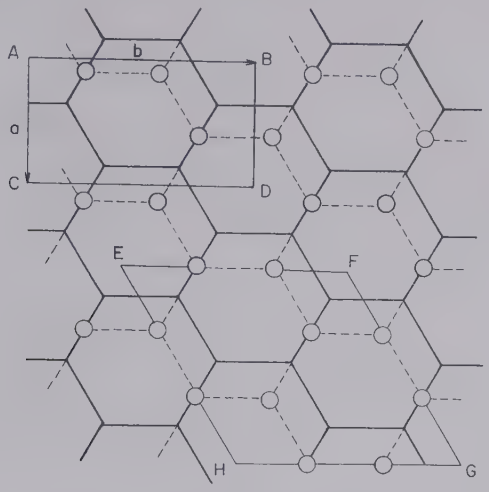


FIG. 37. — *Répartition des molécules d'eau adsorbées à la surface des feuillets de montmorillonite*
(selon HENDRICKS-JEFFERSON)

— Le schéma de MACEY (1942).

Une couche du réseau de la glace est superposée sans déformations au réseau des oxygènes du feuillet.

On voit sur la figure 38, que le losange EFGH est l'image exacte de la moitié supérieure de la maille de la glace (fig. 36), et la longueur EF mesure 7,8 Å comme dans la glace. Les hexagones ont une forme « chaise » : trois molécules d'eau sont au contact du feuillet, et exactement superposées à trois oxygènes, les trois autres sont au-dessus du plan tangent au feuillet et peuvent par conséquent venir au contact du feuillet adjacent.

— Ces deux schémas semblent parfaitement s'adapter à la structure du silicate. ils sont cependant très insuffisants, car ils ne tiennent pas compte de la présence des cations interfoliaires. Or il est indispensable d'associer les cations à la structure de l'eau, puisque ceux-ci sont déterminants dans le mode d'hydratation du minéral. C'est ce qui a déjà conduit A. MATHIESON et G. F. WALKER (1954) à proposer, pour la vermiculite, une structure des couches d'eau interfeuillets différente de celle de HENDRICKS-JEFFERSON (la structure de MATHIESON et WALKER n'est pas applicable au cas de la montmorillonite, car elle correspond à deux couches d'eau, et à une position « symétrique » des cations interfoliaires).

— Si l'on adopte une structure en couche du type glace, on peut y associer assez simplement les cations en les substituant à un certain nombre de molécules d'eau. Mais les cations sont en principe fixés au niveau des cavités hexagonales, il faut donc que certaines molécules d'eau se trouvent aussi sur de tels sites.

On doit en outre s'assurer qu'une couche d'eau bâtie de cette manière peut être

effectivement adaptée aux espaces interfeuillets de la montmorillonite, et qu'elle rend compte des propriétés de la monocouche.

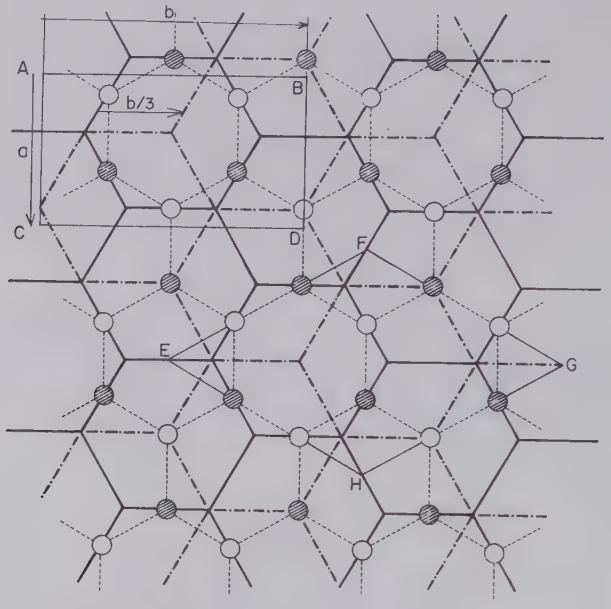


FIG. 38. — *Répartition des molécules d'eau adsorbées à la surface des feuillets de montmorillonite* (selon MACEY)

Le paragraphe « éléments de base » fixe un certain nombre de caractères de cette structure, auxquels il faut ajouter des conditions d'ordre stérique.

En résumé, il faut que l'arrangement des molécules d'eau interfeuillets respecte :

1. L'espacement interfeuillets de 12,4 Å correspondant à la monocouche.
2. La position des cations au niveau des cavités hexagonales.
3. La répartition égale des cations entre les réseaux de deux feuillets adjacents (situation « dissymétrique »).
4. La répartition désordonnée des cations au niveau de chaque réseau.
5. Le mode de superposition des feuillets.
6. L'état d'hydratation des cations.
7. La liaison des molécules d'eau avec les cations.
8. La liaison des molécules d'eau entre elles, selon un modèle du type glace.
9. La liberté des mouvements des molécules d'eau conformes aux résultats des mesures diélectriques.

L'arrangement des molécules d'eau finalement choisi devra évidemment respecter les neuf conditions énoncées ci-dessus.

A priori, il n'est pas impossible que, moyennant quelques aménagements, les schémas de HENDRICKS-JEFFERSON et de MACEY soient susceptibles de répondre à ces conditions.

1° *Le schéma de* HENDRICKS-JEFFERSON.

La couche d'eau est plane, mais on peut donner aux hexagones qui a constituent une configuration « chaise » : le réseau devient ainsi analogue à celui de la glace, mais la maille est légèrement distendue. Le côté EF de cette maille (fig. 37) vaut en effet environ 9 Å, contre 7,8 Å dans la glace.

Cependant, le mode de superposition de la couche d'eau au feuillet ne répond pas aux conditions posées, car aucune molécule d'eau ne se trouve au centre d'une cavité hexagonale. On ne peut donc pas associer les cations au réseau de l'eau en opérant des substitutions molécule d'eau-cation. D'autre part, il n'est tenu aucun compte du mode de superposition des deux feuillets adjacents.

2° *Le schéma de* MACEY.

On voit sur la figure 38 que certaines molécules d'eau sont au centre des cavités hexagonales du feuillet, il est par conséquent possible d'associer les cations à la couche d'eau tout en respectant le réseau de la glace adopté par MACEY. Il y aurait en moyenne un peu plus de six molécules d'eau par cation. Les conditions 2, 3, 6, 7 et 8 sont ainsi respectées, mais il faut faire intervenir en plus le mode de superposition des feuillets.

— Superposition régulière.

Les conditions 1 et 8 s'excluent mutuellement. En effet la plupart des molécules d'eau sont prises entre deux oxygènes des feuillets adjacents (voir par exemple les molécules des côtés EF et EH de la maille EFGH). Le respect de la condition 1 obligerait donc à placer toutes les molécules d'eau dans le même plan (et par suite à rendre coplanaires trois liaisons hydrogène sur quatre de chaque molécule d'eau), ce qui est contraire à 8. D'autre part, le respect de la condition 8 ferait porter l'espacement interfeuillets à environ 13 Å.

— Glissement de $b/3$.

Il n'y aurait alors aucune molécule d'eau dans l'axe des cavités hexagonales de l'un des feuillets (fig. 38), les cations de ces feuillets ne pourraient donc pas être associés à la structure de l'eau.

— Désordre complet.

Des rotations ou des translations quelconques ne permettent pas non plus de placer les molécules d'eau en face des cavités hexagonales du feuillet.

3° *Conclusion.*

Les schémas de HENDRICKS-JEFFERSON et de MACEY n'apportent pas de solution satisfaisante au problème de la structure de l'eau interfeuillets. D'autres schémas ont été proposés, en particulier par I. BARSHAD (1949), qui superpose six molécules d'eau aux six positions tétraédriques entourant une cavité hexagonale. On peut cependant lui appliquer sensiblement les mêmes critiques.

Il nous a donc paru nécessaire de rechercher une configuration qui, apparentée aux précédentes, soit cependant à l'abri des principales critiques formulées ci-dessus.

γ) *Description d'un modèle de monocouche.*

Le modèle que nous proposons est caractérisé par le fait que toutes les molécules d'eau de la monocouche se trouvent centrées sur les cavités hexagonales du réseau de l'argile. Toutes les cavités hexagonales sont ainsi occupées, soit par une molécule d'eau, soit par un cation, ce qui conduit à une structure de couche continue dans laquelle on peut considérer schématiquement que des cations ont été substitués à des molécules d'eau.

Nous allons envisager successivement les différentes caractéristiques de ce modèle :

1° *Répartition des molécules d'eau.*

Sur le réseau d'un feuillet (fig. 39), chaque cavité hexagonale est initialement supposée occupée par une molécule d'eau (cercles foncés). Le même nombre de molécules d'eau (cercles clairs) doit être placé au-dessus du feuillet, pour permettre une répartition identique au niveau du feuillet adjacent. Par raison de symétrie, ces molécules se placent nécessairement sur les bases de trois des tétraèdres entourant la cavité hexagonale.

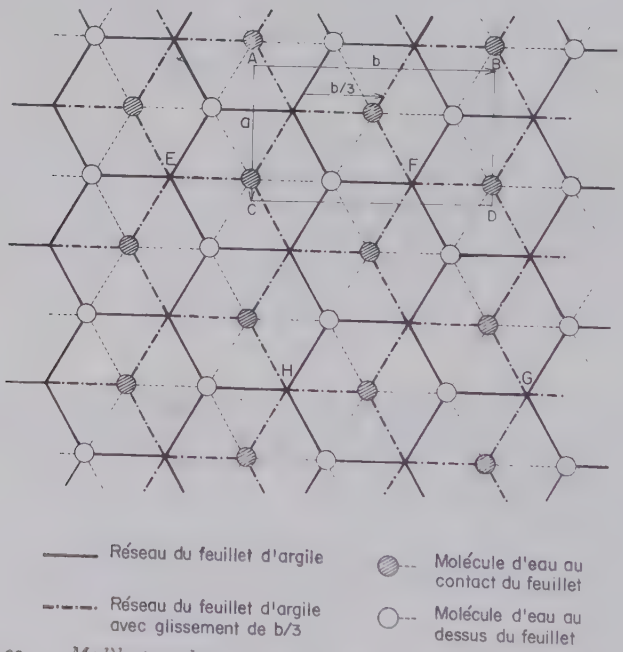


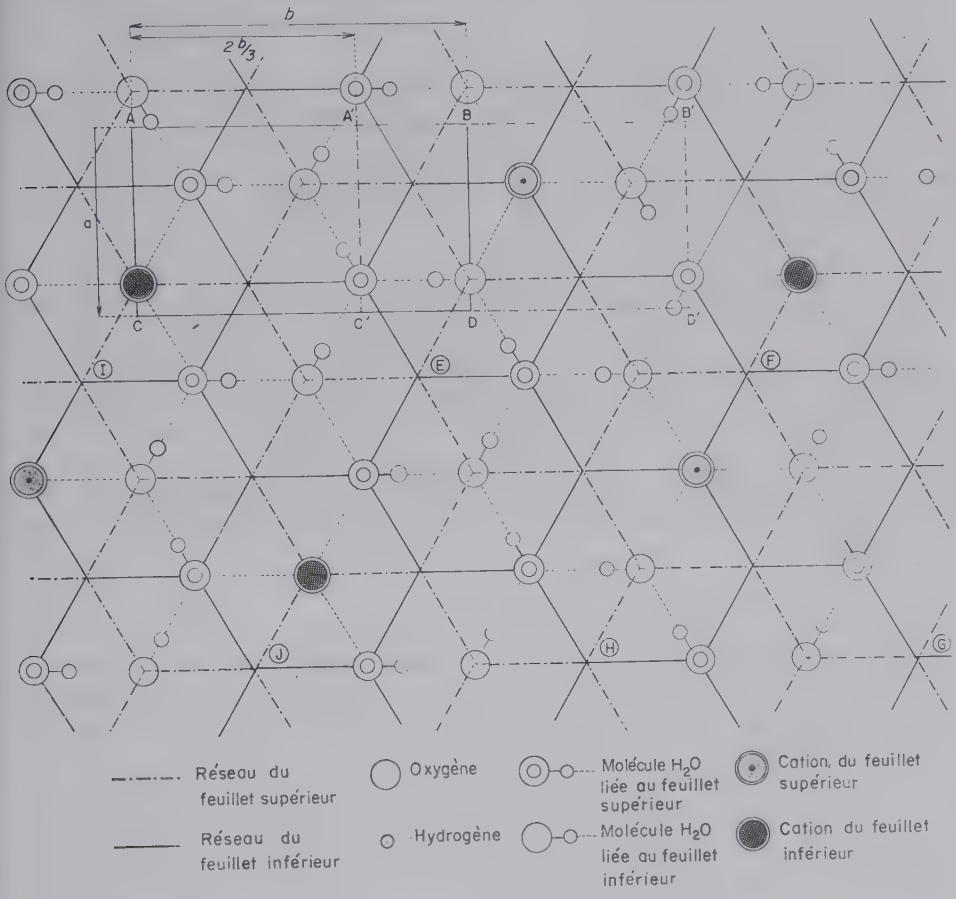
Fig. 39. — *Modèle pour la monocouche d'eau adsorbée par la montmorillonite*

La configuration obtenue correspond bien à une couche du type glace, les molécules d'eau constituent en effet des hexagones de forme « chaise ».

Un réseau analogue à celui de la glace (fig. 36) est défini à partir du losange EFGH de la figure 39.

La couche d'eau obtenue ne peut s'intercaler de façon symétrique entre deux feuillets adjacents de montmorillonite que si l'on fait glisser les réseaux de cavités hexagonales de ces deux feuillets de $b/3$ (environ 3 Å) l'un par rappor à l'autre. On aboutit de cette façon à la représentation complète de la figure 39.

Une rotation des feuillets de 60° ou de 120° ne modifie pas le modèle. De plus, des rotations de l'ordre de quelques degrés autour de cette position moyenne, et des translations de environ 1 Å sont possibles, ce qui ne confère pas à l'ensemble une rigidité aussi grande que la représentation schématique de la figure 39 peut le laisser supposer.



ABCD : Maille du réseau du feuillet inférieur — A'B'C'D' : Maille du feuillet supérieur — EFGH : Maille du type glace.

FIG. 40. — *Répartition et état d'hydratation des cations compensateurs de la montmorillonite, dans l'état monocouche*

Le schéma proposé satisfait déjà aux conditions 2, 5, 7 et 8. Il reste à discuter de la répartition et de l'état d'hydratation des cations, ainsi que de l'encombrement du modèle (conditions 1, 3, 4 et 6).

2° *Répartition et état d'hydratation des cations.*

La couche d'eau étant définie, nous devons tenir compte de la présence des cations et de leur position par rapport au réseau de l'argile.

Les cations se trouvent au niveau des cavités hexagonales, et peuvent être, en premier lieu, répartis régulièrement à la surface des feuillets, en respectant le taux d'un cation pour six cavités hexagonales des deux feuillets adjacents. Ceci revient à définir un motif élémentaire à partir duquel on peut reconstituer l'ensemble du réseau par des translations.

— Le motif élémentaire est représenté sur la figure 40 par le losange EFGH qui contient bien un cation pour six cavités hexagonales (trois du feuillet inférieur et trois du feuillet supérieur).

— Le cation du motif EFGH appartient au feuillet supérieur, mais le motif voisin EIJH contient un cation du feuillet inférieur, les cations sont de cette façon également répartis entre les deux feuillets (condition 3).

— Le passage d'une distribution ordonnée des cations à une distribution désordonnée (condition 4) se fait en permutant des cations et des molécules d'eau d'un même feuillet.

— Le rapport du nombre de cations au nombre de molécules d'eau peut être déterminé simplement sur le motif EFGH. Il y a en effet un cation pour cinq molécules d'eau (une intérieure au motif et huit partagées avec les motifs voisins).

Ce chiffre est en parfait accord avec celui qui a été calculé pour les montmorillonites Na, K et Cs. On peut voir en outre que chaque cation est directement lié à trois molécules d'eau, les autres assurant la continuité de la structure de la couche. Les trois molécules d'eau par cation de la montmorillonite Li correspondent donc à un remplissage incomplet : la monocouche de la montmorillonite Li est discontinue et son état d'équilibre correspond à la fixation des trois molécules d'eau les plus proches de chaque cation.

3° *Aspects stériques. Configuration réelle de la monocouche.*

Les schémas des figures 39 et 40 ne font pas intervenir l'encombrement réel des atomes et des molécules, il faut cependant s'assurer que la condition 1 (distance interfeuillets de 12,4 Å pour la monocouche) est respectée. Les figures 41 et 42 montrent que le modèle proposé satisfait bien à cette condition.

— La figure 41 représente la couche supérieure des oxygènes du feuillet (cercles grisés) vue perpendiculairement aux plans 001. Le réseau de l'eau s'y détache en cercles clairs (les molécules d'eau sont assimilées à des sphères de 2,8 Å de diamètre). Le cation (cercle noir) est ici le sodium (rayons 0,95 Å). Le feuillet adjacent n'est pas représenté.

— La figure 42 est une coupe perpendiculaire au plan 001 selon l'axe AB de la figure 41. Les deux feuillets sont représentés avec un glissement de $b/3$ l'un par rapport à l'autre (seuls les atomes d'oxygène ont été dessinés).

Nous avons établi ces schémas en tenant compte des données suivantes :

Les plans de références des atomes d'aluminium des couches octaédriques sont distants de 12,4 Å.

Les molécules d'eau sont centrées sur les axes des cavités hexagonales, ce qui fixe leur position en abscisse.

Les directions de liaisons entre molécules d'eau font entre elles des angles de 110°, conformes à leur coordination tétraédrique. La position des molécules d'eau en ordonnée est donc également fixée.

Le cation Na est placé dans la position déterminée par H. PÉZERAT, J. MERING (1958) ; c'est-à-dire centré sur l'axe des cavités hexagonales, à 4,25 Å du plan des atomes d'aluminium octaédriques.

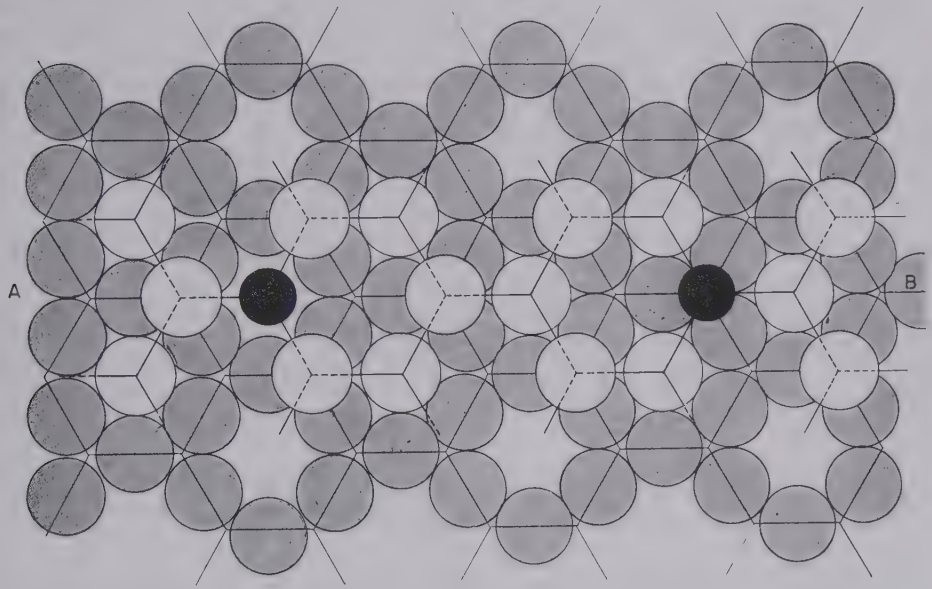


FIG. 41. — *Superposition de la monocouche d'eau, au réseau des atomes d'oxygène du feuillet de la montmorillonite*

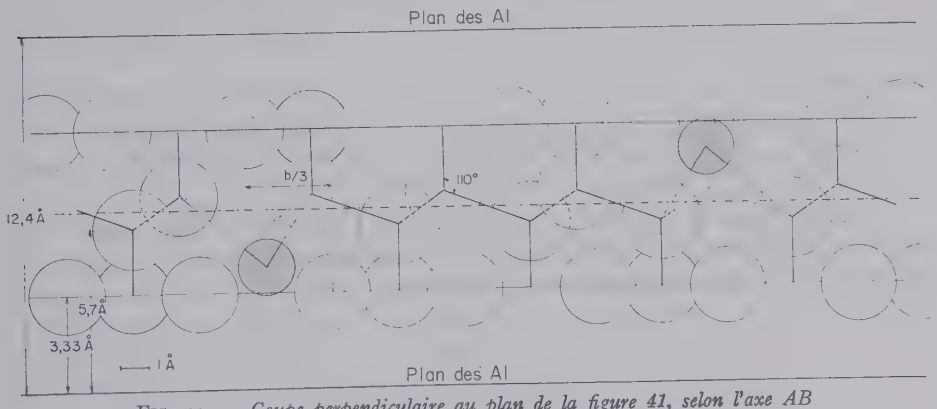


FIG. 42. — *Coupe perpendiculaire au plan de la figure 41, selon l'axe AB*

La figure 42 montre que la couche d'eau ainsi constituée est bien en accord avec une distance interfeuillets de 12,4 Å.

La structure de la « monocouche » à laquelle nous aboutissons montre que celle-ci est en fait formée de molécules d'eau réparties en deux couches planes distinctes dont chacune appartient préférentiellement à un feuillet. Chacune de ces couches est dis-

tante de 5,7 Å du plan de référence des atomes d'aluminium de la couche octaédrique du réseau de l'argile. Ces données sont en excellent accord avec les résultats publiés par H. Pezerat et J. Mering (1958) et H. Pezerat (1967) au sujet de la monocouche d'eau de la montmorillonite Na, ainsi qu'en témoigne la courbe (1) de la figure 43 qui représente la projection des densités électroniques sur une perpendiculaire au plan

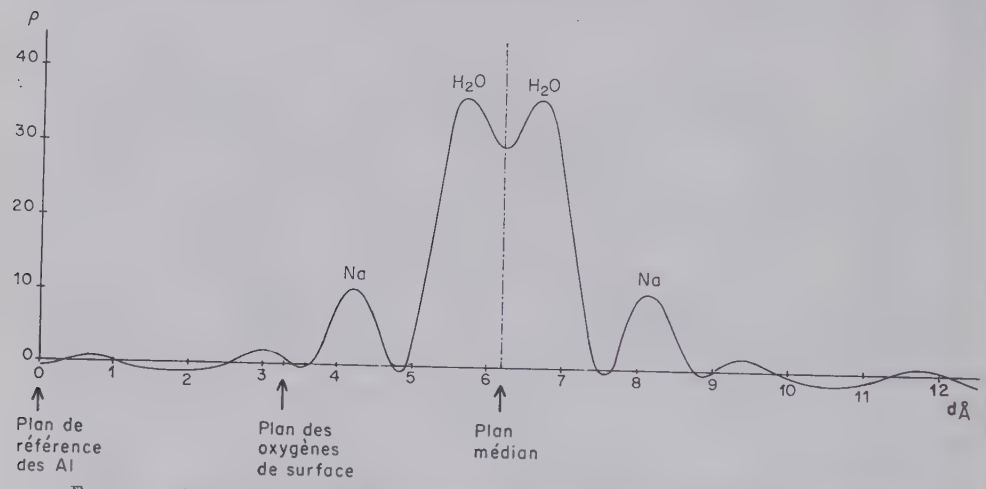


Fig. 43. — *Projection sur une perpendiculaire au plan des feuillets, des densités électroniques de la montmorillonite Na hydratée à une couche d'eau (contribution du réseau soustraite)* (selon H. Pezerat, 1967)

des feuillets (la contribution du réseau a été préalablement soustraite). Le pic du sodium se trouve à 4,25 Å, et le pic de l'eau à 5,7 Å du plan des atomes d'aluminium. On peut enfin remarquer que le rapport des contenus électroniques des deux pics est égal à cinq, ce qui est tout à fait conforme au chiffre de cinq molécules d'eau par cation que nous-même avons déterminé.

b) *Association du modèle au réseau cristallin de la montmorillonite*

α) *Liaison eau-feuillet.*

La configuration de la monocouche possède un centre de symétrie dans le plan médian de l'espace interfeuillets (fig. 42). La couche d'eau présente donc des propriétés identiques quel que soit le feuillet auquel elle est associée.

Chaque molécule d'eau placée vis-à-vis d'une cavité hexagonale du feuillet de montmorillonite et dirige une des orbitales de l'atome d'oxygène suivant l'axe de cette cavité. D'autre part, le fond de ces mêmes cavités hexagonales est occupé par un groupement hydroxyle de la couche octaédrique. Il faut donc préciser la nature d'éventuelles interactions H_2O-hydroxyle.

L'atome d'oxygène de chaque groupement hydroxyle échange deux liaisons de coordination avec les deux cations octaédriques voisins ; en ce qui concerne la direction de l'orbitale occupée par le proton, on peut admettre que les déterminations qui

(1) La reproduction de cette courbe est due à l'aimable autorisation de M. H. Pezerat.

ont été faites sur les micas dioctaédriques (J. M. Serratosa, W. F. Bradley, 1958 ; W. Vedder, R. C. Mac Donald, 1963 ; J. J. Fripiat et *al.*, 1965) sont applicables au cas de la montmorillonite. Dans ce cas, la liaison OH fait avec la direction *b* de la maille un angle voisin de 30° (direction AB de la fig. 44), et avec le plan (*a*, *b*) un angle de ± 16° (directions *ox* et *ox'*). Il n'a toutefois pas encore été possible de préciser le signe réel de cet angle.

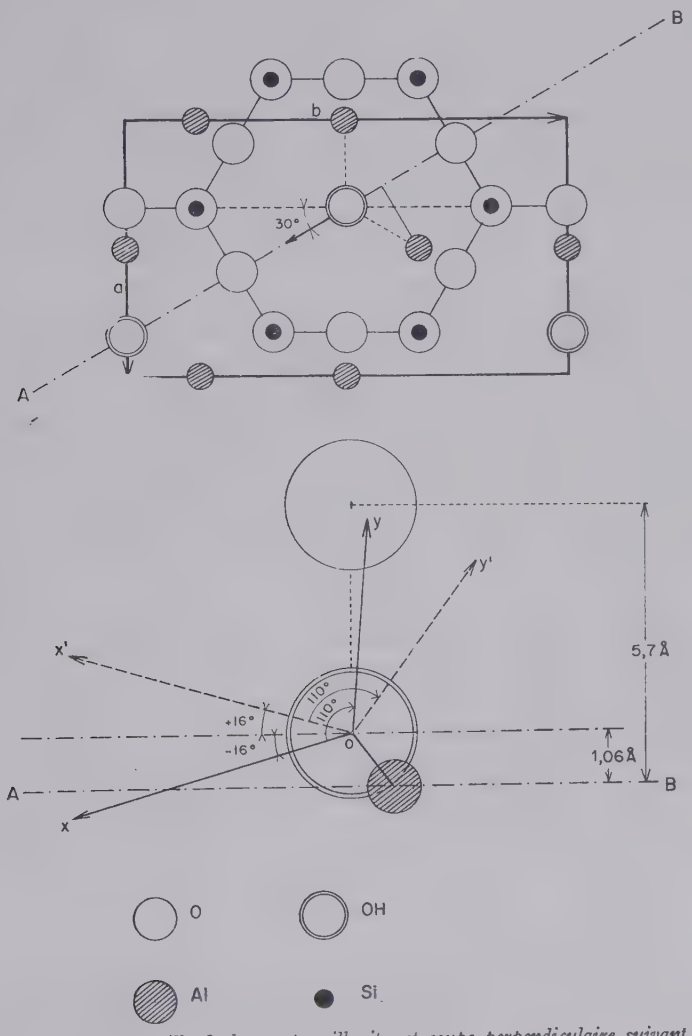


Fig. 44. -- *Demi-maille de la montmorillonite, et coupe perpendiculaire suivant AB*

Les directions de trois des orbitales de l'oxygène de l'hydroxyle étant ainsi fixées, la quatrième l'est aussi si l'on respecte une configuration tétraédrique. Cette quatrième orbitale est dirigée suivant *oy* (*ox*, *oy* = 110°) ou suivant *oy'* (*ox' oy'* = 110°). La direction *oy* est très proche de l'axe de la cavité hexagonale (inclinaison 4°), alors que *oy'* s'en écarte plus sensiblement (inclinaison 36°).

Remarquons de plus que les directions *ox* et *oy* définissent avec les directions O-Al une configuration tétraédrique régulière, ce qui n'est pas le cas pour les directions *ox'* et *oy'*.

En conclusion :

— Si l'orbitale libre négative de l'atome d'oxygène du groupement hydroxyle se trouve réellement orientée suivant la direction *oy* (c'est-à-dire très voisine de l'axe de la cavité hexagonale) un proton de la molécule d'eau peut pénétrer dans la cavité hexagonale, et assurer la liaison de la molécule au feuillet en échangeant une liaison du type hydrogène avec l'hydroxyle du réseau. Cependant la distance entre les deux oxygènes est bien supérieure à celle d'une liaison hydrogène normale, d'autres interactions peuvent donc intervenir.

— La fixation des molécules d'eau au niveau des cavités hexagonales peut apparaître comme un argument pour attribuer la direction *ox* à la liaison O—H des hydroxyles du réseau.

β) *Liaisons entre molécules d'eau.*

La couche d'eau interfeuillets présente une structure analogue à celle de la glace. Le réseau est toutefois légèrement distendu (le paramètre *a* de la maille mesure 9 Å contre 7,8 Å dans la glace), ce qui a pour effet d'affaiblir les liaisons hydrogène.

L'introduction des cations dans le réseau, et les interactions eau-feuillet donnent à cette structure des propriétés particulières dont les mesures de caractéristiques diélectriques traduisent quelques aspects. Ces caractéristiques diélectriques sont attribuées à l'existence de différents mécanismes qui donnent aux protons un rôle prépondérant, et l'examen du modèle proposé permet de déceler l'origine de ces mécanismes :

Les deux protons d'une même molécule d'eau peuvent avoir des rôles différents, l'un d'eux assurant la liaison H_2O—feuillet, l'autre la liaison H_2O—H_2O. Ce comportement peut être à l'origine de certaines propriétés spécifiques de la monocouche :

— Si l'on admet, en premier lieu, que chaque molécule d'eau est liée à un feuillet de montmorillonite par l'intermédiaire d'un de ses deux protons, les liaisons entre les molécules d'eau doivent être assurées par les protons restants.

Étant donné le mode de liaison des molécules d'eau aux feuillets, des différences sensibles peuvent apparaître entre les propriétés des couches d'eau interfeuillets et celles des couches d'eau adsorbées sur les surfaces externes, les deux cas sont donc envisagés séparément.

1° *Cas des espaces interfeuillets.*

Le motif élémentaire EFGH de la figure 40 contient statistiquement cinq molécules d'eau, il y a donc cinq protons disponibles pour assurer les liaisons H_2O—H_2O à l'intérieur du motif (les liaisons H_2O—cation n'utilisent pas de protons).

On peut dénombrer quatre liaisons H_2O—H_2O à l'intérieur du motif, et quatre liaisons partagées avec les motifs voisins. Cela fait statistiquement six liaisons H_2O—H_2O par motif élémentaire.

Le bilan révèle donc un « déficit » d'un proton pour chaque motif élémentaire Ce déficit affecte en réalité, soit une liaison entre deux molécules d'eau, soit une liaison eau—feuillet.

La figure 45 où l'on a représenté uniquement le réseau de la monocouche d'eau, met en évidence ces liaisons « anormales » (indiquées par des flèches ; les liaisons eau—feuillet sont supposées normales dans le cas de cette figure).

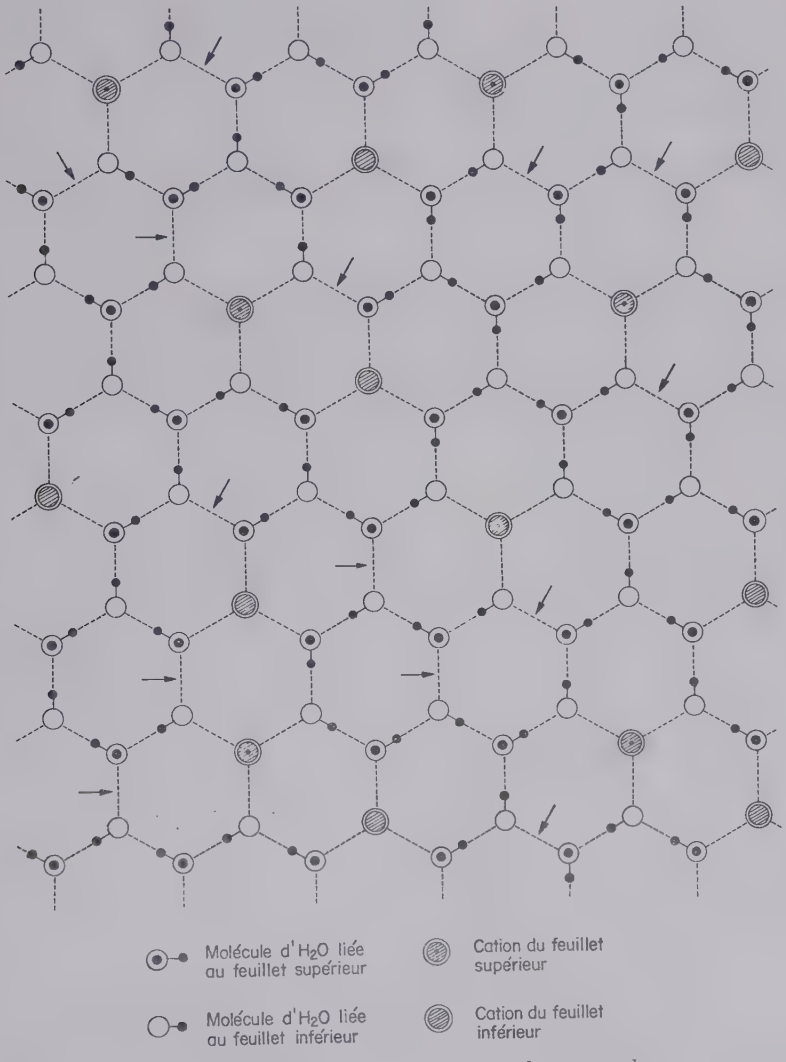


FIG. 45. — *Distribution des protons dans la monocouche*

2° *Cas des surfaces externes.*

La couche d'eau n'est plus liée qu'à un seul feuillet. Le bilan protons-liaisons est excédentaire (17 protons pour 14 liaisons H_2O—H_2O). Les propriétés de la monocouche en surface externe peuvent donc être très différentes de celles de la monocouche des espaces interfeuillets.

c) *Propriétés spécifiques du modèle de monocouche*

A la suite de l'exposé de quelques-unes des caractéristiques du modèle proposé, il est aisé de montrer que la structure de la couche d'eau décrite par ce modèle rend compte de l'ensemble des résultats expérimentaux exposés dans ce travail.

α) *Rotations moléculaires.*

En raison du « déficit » de protons qui caractérise la monocouche des espaces interfeuillets (fig. 45), certaines molécules d'eau peuvent occuper plusieurs positions équivalentes et passer de l'une à l'autre sans provoquer de perturbation dans la structure. C'est ainsi qu'un proton peut passer :

1° D'une liaison hydrogène entre deux molécules d'eau sur une liaison voisine libre, par rotation de la molécule d'eau autour de la liaison eau—feuillet (fig. 46 A)

2° D'une liaison eau—feuillet sur une liaison entre deux molécules d'eau (et réciproquement), par rotation de la molécule d'eau autour d'une liaison H_2O—H_2O ou H_2O—cation (fig. 46 B).

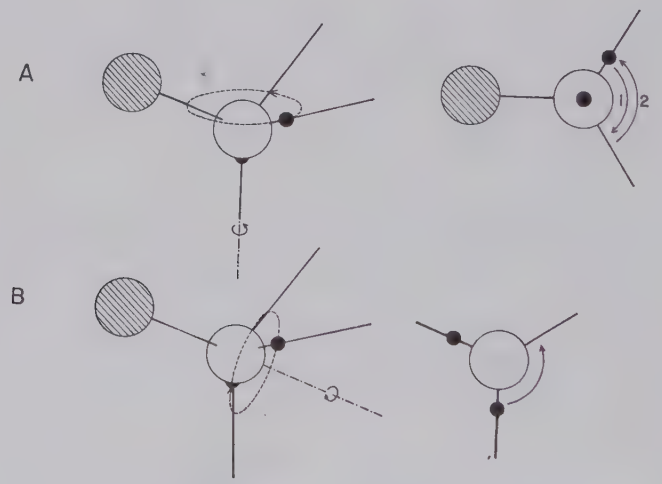


FIG. 46. — *Mouvements de rotation des molécules d'eau de la monocouche*

Ces deux types de rotation sont stériquement possibles et ne requièrent pas une énergie très élevée grâce aux liaisons libres.

Les molécules d'eau possèdent un moment dipolaire assez élevé (compris entre 2 et 3 DEBYE) l'application d'un champ électrique doit par conséquent provoquer leur orientation dans une direction préférentielle. L'utilisation d'un champ électrique alternatif de fréquence convenable doit donc donner lieu à une absorption dipolaire par rotation moléculaire.

Les énergies nécessaires correspondent à des ruptures et à des reformations de liaisons hydrogène ou de liaisons H_2O—cation.

— Dans le cas A, la rotation est limitée à 120° (le proton ne peut pas « passer » sur une liaison portant déjà un proton ou un cation). Cette rotation de 120° provoque, soit la rupture d'une liaison hydrogène et d'une liaison H_2O—cation, soit la rupture de deux liaisons hydrogène, et nécessite la reformation de ces deux liaisons.

— Dans le cas B, la rotation peut être de 360°. Une rotation limitée à 120° provoque, soit la rupture d'une liaison hydrogène et d'une liaison H_2O—feuillet (dont l'énergie est à coup sûr, compte tenu de la distance H_2O—OH, inférieure à celle d'une liaison hydrogène normale), soit la rupture de deux liaisons hydrogène, et nécessite la reformation de ces deux liaisons.

Au total, l'énergie mise en jeu peut être moins élevée dans le cas B que dans le cas A, et la faiblesse de la liaison H_2O—feuillet devrait favoriser les rotations du type B.

β) *Transferts de charges.*

En plus des phénomènes d'absorption par rotations moléculaires, la structure de la couche d'eau permet la manifestation de processus de conductivité.

1° Les cations (surtout les plus polarisants) doivent favoriser la tendance à l'échappement des protons des molécules d'eau qui leur sont directement liées. Cet effet peut provoquer un mécanisme de transfert de protons du type H_3O^+. La configuration de la couche d'eau des surfaces externes est particulièrement favorable à ce mécanisme grâce à l'« excès » de protons.

2° Dans la couche d'eau interfeuillets, la présence de liaisons sans protons est évidemment à rattacher aux défauts du type L de Bjerrum. Le transfert des protons peut être assuré par des rotations moléculaires analogues aux cas A et B décrits dans le paragraphe précédent.

Ces deux mécanismes correspondent à la définition qui a été donnée d'une conductivité « extrinsèque », ils peuvent donc rendre compte de la conductivité de basse température. La conductivité « intrinsèque » met en jeu les mêmes mécanismes, mais grâce à la création de nouveaux défauts par suite d'effets thermiques.

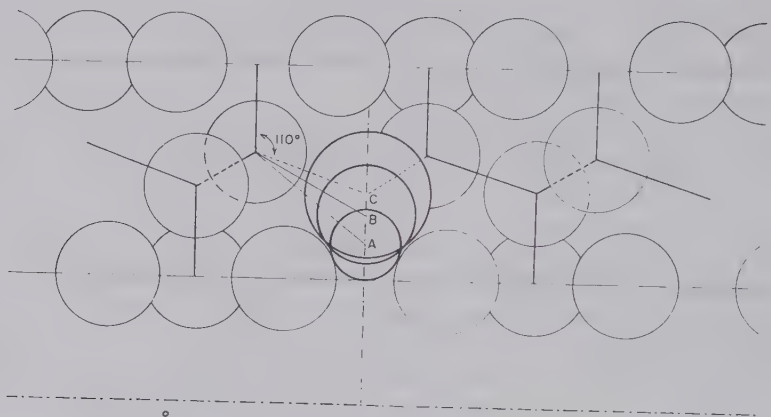
γ) *Rôle du cation. — Stabilité de la monocouche.*

Chaque cation est coordonné à trois molécules d'eau par l'intermédiaire d'une orbitale négative des oxygènes. La position du cation et l'énergie de la liaison eau—cation sont donc des facteurs déterminants dans la stabilité de structure de la couche d'eau.

La position du sodium a été déterminée avec précision (H. Pezerat, J. Mering, 1958, voir fig. 43) dans le cas de la montmorillonite hydratée à une couche d'eau interfeuillets, et des considérations stériques peuvent fixer sans trop d'imprécision les positions du potassium et du césium. La position exacte du lithium est par contre inconnue.

La figure 47 montre sur une coupe perpendiculaire au plan du feuillet (cf. fig. 42) la position des cations Na, K et Cs, centrés sur l'axe d'une cavité hexagonale. Suivant la nature du cation, la direction de l'orbitale de l'oxygène assurant la liaison H_2O—cation est plus ou moins éloignée de la direction normale de cette orbitale dans une liaison H_2O—H_2O (110° de la perpendiculaire au plan du feuillet). Il doit en résulter des tensions qui peuvent être une cause d'instabilité de la monocouche.

La structure est cependant suffisamment rigide pour ne pas être perturbée lorsque la température atteint et dépasse 0°C puisqu'on n'observe pas alors de singularité des propriétés diélectriques..



A Na $r_{\text{Å}}$ = 0,95
B K $r_{\text{Å}}$ = 1,33
C Cs $r_{\text{Å}}$ = 1,69

FIG. 47. — *Position des cations par rapport au feuillet*

1° *Montmorillonite Cs.*

Le césium ne semble pas devoir provoquer de perturbations de la couche d'eau puisque l'orbitale de l'oxygène n'est pratiquement pas déformée. Cependant le grand diamètre du cation (3,38 Å) peut constituer par suite d'effets stériques, un facteur limitant pour certaines rotations des molécules d'eau. Le faible affinité du césium pour l'eau (tabl. 4, p. 195) doit aussi correspondre à une influence réduite du cation sur les protons voisins. Ces deux faits peuvent rendre compte de la très faible absorption dipolaire de la montmorillonite Cs, et de sa conductivité inférieure à celle qui est observée avec les autres cations (fig: 8, 9 et 26).

2° *Montmorillonite K.*

La taille du potassium est très voisine de celle de l'oxygène et son affinité pour l'eau est supérieure à celle du césium. La monocouche est très stable et le potassium ne constitue pas un obstacle aux mouvements des molécules d'eau ; il est par conséquent normal que les propriétés diélectriques caractéristiques de cette structure soient particulièrement marquées et persistantes dans un domaine étendu de teneurs en eau.

3° *Montmorillonite Na.*

L'affinité du sodium pour l'eau est très forte et l'orbitale de l'oxygène subit une déformation importante. Les tensions qui en résultent doivent affaiblir la structure et faciliter un passage rapide à un état d'hydratation plus élevé.

4° *Montmorillonite Li.*

La monocouche de la montmorillonite Li est discontinue et instable.

Les trois molécules d'eau qui entourent chaque cation ne sont pas liées à d'autres molécules d'eau, et sont donc toutes susceptibles de tourner aisément autour de la liaison cation—eau. Le nombre de dipôles influencés par le champ électrique peut être par conséquent beaucoup plus élevé que dans le cas des montmorillonites K et Na (l'absorption dipolaire est en effet plus forte pour la montmorillonite Li, fig. 28).

La structure étant discontinue, il n'existe pas, ou peu, de chaînes de transfert pour les protons, ce qui rend compte du fait que la conductivité de la montmorillonite Li est plus faible qu'avec les autres cations (fig. 8, 9 et 36).

2. Formation et caractères généraux de l'hydratation à deux couches

Étant donné le domaine d'hydratation choisi, c'est essentiellement la monocouche qui a été l'objet de cette étude, il est toutefois possible de formuler quelques remarques au sujet de la formation d'une deuxième couche d'eau interfeuillets, et au sujet des différences fondamentales qu'un ensemble de deux couches présente par rapport à la monocouche.

a) *Formation de la deuxième couche d'eau interfeuillets*

On peut tout d'abord essayer de superposer à la configuration de la première couche d'eau adsorbée, une deuxième couche identique, mais la structure obtenue porterait la distance interfeuillets à 16,5 Å, or on ne dispose que d'environ 15,5 Å.

Seul un retour aux paramètres réels du réseau de la glace permet de placer deux couches bâties sur ce modèle dans l'espacement disponible. Mais dans ce cas, il faut nécessairement modifier la nature des relations H_2O-feuillet et H_2O-cation, et il n'est plus possible d'associer les configurations des couches d'eau et du réseau de la montmorillonite.

L'éloignement des feuillets provoqué par la formation d'une deuxième couche d'eau, et l'accroissement de la quantité d'eau interposée entre eux doit provoquer d'importantes modifications des interactions entre les différents constituants du milieu. Dans ces conditions, il n'est pas surprenant que l'organisation de l'eau interfeuillets soit modifiée. Ce point de vue est confirmé par les observations de J. Escard et *al.* (1960) sur la montmorillonite Na à deux couches d'hydratation homogènes. Selon ces auteurs, les bandes de diffraction observées sur le minéral à deux couches ne montrent aucun changement par rapport à l'état anhydre ; les molécules d'eau n'apportent aucune contribution aux interférences et ne se conforment donc pas au réseau du minéral. La position du cation pourrait également être modifiée par le passage à l'hydratation à deux couches.

La formation de la deuxième couche semble donc bien nécessiter une modification profonde de la structure de la monocouche.

b) *Propriétés succinctes de l'état d'hydratation à deux couches*

La formation de la deuxième couche doit provoquer, en plus des modifications des relations eau-feuillet et eau-cation, des variations des distances intermoléculaires, et une redistribution des liaisons hydrogène. Il en résulte :

1° La disparition de l'absorption dipolaire du domaine des ondes kilométriques.

2° L'apparition d'un point de transition au voisinage de 0°C pour les conductivités et la manifestation d'un nouveau type de conductivité différent de ceux associés à la monocouche.

Dans le cas de la montmorillonite Cs, la deuxième couche d'eau interfeuillets ne se forme pas. L'eau s'accumule donc sur les surfaces externes des cristallites lorsque la teneur en eau croît. On peut voir cependant (fig. 10 à 13) que les propriétés diélectriques de cet échantillon sont alors comparables à celles des montmorillonites Li, Na et K pour les teneurs en eau supérieures à la monocouche. Il semble par conséquent, que les propriétés de l'eau interfeuillets lorsque la monocouche est dépassée, sont identiques à celles de l'eau recouvrant les surfaces externes.

3. Conclusion de la troisième partie

L'analyse des différents résultats expérimentaux obtenus a permis, après une courte étude critique, de proposer un modèle de configuration des molécules d'eau fixées par la montmorillonite sous forme d'une monocouche. L'accord entre les propriétés de ce modèle et les propriétés réelles de l'eau adsorbée est satisfaisant.

En ce qui concerne les états d'hydratation plus élevés que ceux qui correspondent à la monocouche, les limites de ce travail ne permettent pas d'apporter de nombreuses données. Il paraît toutefois certain que l'organisation des molécules d'eau y est très différente de celle de la première couche adsorbée.

Certains auteurs (voir par exemple A. G. Pickett, M. M. Lemcoe, 1959) ont déjà montré que la viscosité de l'eau au voisinage des surfaces d'argile est supérieure à celle de l'eau libre, et qu'elle décroît uniformément avec la distance. Cette description des phénomènes qui accompagnent la formation des couches d'eau successives reste cependant trop vague. La viscosité peut en effet présenter une variation continue, mais les résultats des expériences présentées ici montrent de véritables discontinuités de certaines propriétés de l'adsorbat. Ces discontinuités proviennent du fait que l'adsorption d'une couche supplémentaire modifie les propriétés de la totalité des couches adsorbées. De sorte que l'on n'observe pas simplement les modifications des propriétés de la nouvelle couche par rapport à la précédente, mais les propriétés du nouvel ensemble ainsi constitué. Bien entendu, l'effet des nouvelles couches peut s'atténuer à mesure que leur nombre total croît, mais ceci ne pourrait s'observer que dans un domaine d'hydratation différent de celui exploré dans ce travail.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'adsorption de la vapeur d'eau sur les surfaces des cristallites de montmorillonite (surfaces externes et surfaces internes limitant les espaces interfeuillets) permet non seulement de caractériser le minéral, mais conditionne en outre certaines de ses plus importantes propriétés physico-chimiques, comme la mobilité et l'échangeabilité des cations, les processus de gonflement et de dispersion, etc. Cela suffirait en soi à faire de l'eau adsorbée un élément essentiel pour la connaissance précise du comportement de la montmorillonite, si l'on n'avait en plus montré que la présence d'eau adsorbée, même en quantité très faible, est indispensable au maintient de la composition du réseau.

Chercher à connaître la nature exacte des interactions entre l'argile et l'eau, et tenter de décrire l'organisation des molécules d'eau au niveau des surfaces du minéral, apparaît donc bien comme une démarche nécessaire pour atteindre ce qui détermine le comportement spécifique des argiles.

Les déterminations classiques telles que la diffraction des rayons X et les isothermes d'adsorption, n'ont pas fourni récemment de données assez originales pour permettre de perfectionner sensiblement les schémas de structure de l'eau adsorbée proposés dans les quinze dernières années. Les méthodes spectroscopiques ont, par contre, offert de nouvelles possibilités, et la très large contribution de la spectroscopie infrarouge doit être à ce propos signalée.

L'extension du domaine des longueurs d'ondes exploré permet de mettre en œuvre d'autres techniques spectroscopiques. La mesure des propriétés diélectriques en est un exemple. Celle-ci a l'avantage de pouvoir apporter simultanément des renseignements sur plusieurs processus. C'est ainsi qu'on peut détecter à la fois des phénomènes comme l'absorption MAXWELL-WAGNER, qui a pour origine l'hétérogénéité du milieu, ou comme l'absorption dipolaire, résultant des mouvements des dipôles associés en défauts de réseau, et des phénomènes de migration de porteurs de charges mettant au cause ou non des mécanismes coopératifs.

Au cours du présent travail, on a donc cherché à exploiter, d'une manière aussi précise que possible, les résultats globaux des mesures des propriétés diélectriques de poudres de montmorillonite saturées par divers cations alcalins, et soumises à des conditions physiques variées de température et d'hydratation. Les différents effets signalés plus haut ont pu être observés sur ces échantillons. L'interprétation des données recueillies a finalement conduit à proposer un schéma structural de l'eau adsorbée par la montmorillonite à l'état dit « monocouche ».

Les déterminations expérimentales et les hypothèses explicatives rendues nécessaires pour aboutir à ce résultat ont mis en relief la mobilité des porteurs de charges qui sont, dans les conditions choisies, des protons provenant des molécules

d'eau. La très grande mobilité de ces protons implique l'existence, au voisinage immédiat de la surface de l'argile, de champs perturbateurs assez intenses. Parmi les deux possibilités qui sont alors offertes quant à l'origine de ces derniers, le réseau lui-même ou le cation compensateur, il semble approprié de retenir la seconde qui est la seule à pouvoir rendre compte de la dépendance étroite qui existe entre les grandeurs diélectriques mesurées et la nature de l'ion échangeable.

La structure du film d'eau met à profit la concordance qu'on peut faire apparaître entre le réseau de la glace hexagonale et le réseau du plan superficiel des atomes d'oxygène de l'argile. L'espace interfeuillets peut alors être considéré comme un tout auquel participent de façon équivalente les deux faces cristallines qui le limitent, et les deux plans de molécules d'eau qui constituent en réalité la « monocouche ». Ce résultat corrobore pleinement les données de nature purement cristallographique qui avaient été déjà fournies par H. Pezerat et J. Mering. En outre, l'impossibilité de doubler cette structure en épaisseur explique la modification complète de l'allure des résultats quand on passe au stade à deux couches d'eau.

Le rôle du cation est déterminant dans la structure de la monocouche, car il y participe à deux titres : à la fois comme particule intégrée à la couche d'eau et lui conférant ses propriétés caractéristiques et, comme espèce ionique dont la présence équilibre la charge nette du réseau de l'argile. Cette double appartenance dépend de l'ordre cristallin que l'on peut trouver dans le minéral. On peut toutefois se demander si elle n'impose pas en retour un type d'empilement déterminé aux feuillets de la montmorillonite.

Ces résultats ne peuvent être considérés comme probants que dans le domaine des faibles hydratations auquel nous nous sommes limité. Rien ne prouve qu'ils puissent être généralisés aux cas où la quantité d'eau adsorbée dépasse un certain seuil. La réponse à cette question ne peut être fournie que par d'autres recherches au cours desquelles il est assez probable que les conceptions de base devront être modifiées par suite de l'importance que prend la migration des ions échangeables ; ce qui entraîne la prise en considération d'effets déjà décrits à propos de systèmes colloïdaux comme les protéines.

Il n'en reste pas moins que, dans le cas des faibles hydratations, une spécificité d'interactions argile-eau se manifeste de façon si nette qu'on peut parler d'un véritable complexe, dont la stabilité est déterminante pour le comportement d'ensemble du minéral.

SUMMARY

RESEARCH ON THE HYDRATATION OF MONTMORILLONITE : DIELECTRIC PROPERTIES AND STRUCTURE OF THE WATER FILM (THIRD PART)

A specific behaviour of montmorillonite consists in its adsorption of water vapour. Such behaviour depends mostly on the nature of the compensating cations and governs their exchangeability. To show clearly how this specific behaviour originates, it seems necessary to define the nature of the clay/water/cation interaction and the water-molecule arrangement at the mineral's surfaces.

Such investigations refer mainly to hydratation conditions corresponding to the formation of a single water layer in the inter-sheet voids of montmorillonites saturated by univalent cations.

The dielectric properties of clay/water systems involve manifold mechanisms, such as free-carrier conductivity, dipole absorption, Maxwell-Wagner effect. These mechanisms bring into action the surface properties of the solid, the configuration of the adsorbed film, the defects of the lattice structure and the state of ionization of the water. Hence, measurement of dielectric properties may provide data unobtainable with X rays.

Comparison of such measurements with those of the dielectric properties of hexagonal ice revealed clearly that both conductivity and dipole absorption of the water adsorbed on the montmorillonite are of the same nature.

Formation of the « single layer » shows the typical behaviour of the mineral. In fact, this « single layer » consists of water molecules split into two flat layers each of which is preferentially linked to a sheet of the montmorillonite. The compensating cations are directly associated with the water layer. Therefore, the « single layer » is in close interaction with the clay's lattice thus forming a real continuum, the stability of which wholly governs the behaviour of the mineral.

ZUSAMMENFASSUNG

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE WASSERAUFNAHME DES MONTMORILLONITS : DIELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN UND STRUKTUR DES WASSERFILMS

Der Montmorillonit weist hinsichtlich der Adsorption des Wasserdampfes ein spezifisches Verhalten auf. Dieses Verhalten steht in enger Verbindung mit der Natur der ausgleichenden Kationen und bedingt die Austrauschfähigkeit derselben. Um die Ursache dieses spezifischen Verhaltens zu verdeutlichen, scheint es erforderlich, die Natur der Wechselwirkungen von Ton-Wasser-Kation, sowie die Stellung der Wassermoleküle auf den Mineraloberflächen zu bestimmen.

Diese Untersuchungen beziehen sich im wessentlichen auf die Wasseraufnahmeverhältnisse, die der Bildung einer einzigen Wasserschicht zwischen den durch einwertige Kationen gesättigten Montmorillonitblättchen entsprechen.

Die dielektrischen Eigenschaften der Ton-Wasser-Systeme beeinflussen zahlreiche Mechanismen : spezifischer Lertwert durch freie Träger, dipolare Absorption, Maxwell-Wagner Effekt. Diese Mechanismen lassen die Oberflächen-Eigenschaften des Festkörpers, die Gestalt des adsorbierten Films, die Fehler des Netzes, sowie die Wasserionisierung einwirken.

Die Messungen der dielektrischen Eigenschaften sind deshalb imstande, Angaben zu liefern, die nicht mittels Beugung von Röntgenstrahlen erhalten werden können.

Der Vergleich der Ergebnisse dieser Messungen mit denjenigen, die sich auf die dielektrischen Eigenschaften des normalen Eises beziehen, ermöglichte es, nachzuweisen, dass die eingesetzten Mechanismen, sowohl der spezifische Leitwert als auch die dipolare Absorption des auf Montmorillonit adsorbierten Wassers, von gleicher Natur sind.

Die Bildung der « Monoschicht » ist der Beweis für ein charakteristisches Verhalten des Minerals. Diese « Monoschicht » ist tatsächlich aus Wassermolekülen gebildet, die sich auf zwei flache Schichten verteilen, von denen jede vorzugsweise an ein Blättchen gebunden ist.

Die ausgleichenden Kationen sind in direkter Verbindung mit der Wasserschicht. Die « Monoschicht » steht also in engem Austauschverhältnis mit dem Tonnetz es handelt sich hier um einen tatsächlichen Komplex, dessen Stabilität das gesamte Verhalten des Minerals bestimmt.

РЕЗЮМЕ

Исследование гидратации монтмориллонита : диэлектрические свойства и структура водной пленки.

Ж. МАМИ.

Адсорбция водных паров дает представление о специфичности поведения монтмориллонита, находящимся в тесной связи с природой катионов-компенсаторов и обуславливающимся их обменной способнотью. Чтобы уточнить происхождение этого специфического поведения автор считал необходимым попытаться определить природу взаимодействия глина — вода — катион и распределение молекул воды на уровне поверхности минерала.

Исследования эти относятся главным образом к гидратационным состояниям соответствующим образованию единичного водного пласта в меж-пластинковых пространствах монтмориллонитов насыщенных одновалентыми катионами.

Диэлектрические свойства систем глина — вода приводят в действие многочисленные механизмы : удельную проводимость свободных носителей, би-полярное поглощение, эффект Максвелла-Вагнера... Механизмы эти связаны в свою очередь со свойствами поверхности твердого вещества, формой адсорбированной пленки, недостатками сети и понизационным состоянием воды. Измерения диэлектрических свойств могут значит доставить данные, которые невозможно получить при помощи диффракции рентгеновских лучей.

Сравнение результатов этих измерений с данными диэлектрических свойств нормального льда позволило выяснить что механизмы приведенные в действие и относящиеся как к удельным проводимостям, так и к би-полярному поглощению адсорбированной на монтмориллоните воды, одной и той-же природы.

Образование « монопласта » выявляет характерное поведение минерала. В действительности этот « монопласт » образуется из молекул воды состоящих из двух равных пластов, из которых каждый предпочтительно связан с одной из пластинок минерала. Катионы-компенсаторы прямо присоединены к водному пласту. « Монопласт », следовательно, находится в тесном взаимодействии с сетью глины и можно говорить о настоящем комплексе, устойчивость которого является решающей для общего поведения минерала.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ARNOULT R., SIXOU P., DANSAS P., 1965. Spectre hertzien d'absorption de diélectriques hétérogènes en couches ; polarisation interfaciale. *Rev. gén. Électr.*, **74**, 944-946.

AUTY R. P., COLE R. H., 1952. Dielectric properties of ice and solid D_2O. *J. chem. Phys.*, **20**, 1309-1314.

BARON A., 1966. *Contribution à l'étude diélectrique de l'eau adsorbée sur les argiles.* Thèse Fac. Sci. Rennes.

BARSHAD I., 1949. The nature of lattice expansion and its relation to hydration in montmorillonite and vermiculite. *Amer. Min.*, **34**, 675-684.

BERNAL J. D., FOWLER R. H., 1933. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *J. chem. Phys.*, **1** (8), 515-548.

BJERRUM N., 1952. Structure and properties of ice. *Science*, **115**, 385-390.

BOTTCHER C. J. F., 1952. *Theory of electric polarisation.* Elsevier, Amsterdam.

BRECKENRIDGE R. G., 1948. Low frequency dispersion in ionic crystals. *J. chem. Phys.*, **16**, 959-967.

BROWN G., MAC EWAN D. M. C., 1949. The interpretation of X-Ray diagramms of soil clays. II. Structures with random interstratification. *J. Soil. Sci.*, **1** (2), 239-253.

BROWN G., 1961. *The X-Ray identifications and crystal structures of clay minerals*, 544 p. Mineralogical Society., London.

BRUNAUER S., EMMETT P. H., TELLER E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. amer. chem. Soc.*, **60**, 309-319.

BRUNAUER S., 1945. *Physical adsorption. The adsorption of gases and vapor.* 511 p. Princeton Univ. Press.

CALVET R., CHAUSSIDON J., CLOOS P., de KIMPE C., FRIPIAT J. J., GASTUCHE M. C., HELSEN J., JELLI A., LEONARD A., PONCELET G., UYTTERHOEVEN J., 1964. Protons de constitution, protons libres et eau adsorbée. *Bull. Gr. fr. Argiles*, **14** (9), 59-98.

CALVET R., 1967. Diffusion du Na^{23} dans la montmorillonite aux faibles états d'hydratation. *Bull. Gr. fr. Argiles*, **14** (1), 91-99.

CHAPOTON A., WACRENIER J. M., 1967. *Interprétation des spectres diélectriques à large bande de fréquence des corps poreux. Influence des surfaces.* Fac. Sci. Lille. Communication au colloque sur les diélectriques. Lannion.

COLE K. S., COLE R. H., 1941. Dispersion and absorption in dielectrics. *J. Chem. Phys.*, **9**, 341-351.

CONWAY B. E., O'BOCKRIS J., HEDDA LINTON., 1956. Proton conductance and the existence of H_3O^+ ion. *J. Chem. Phys.*, **24** (4), 834-850.

CREMERS A., 1964. *Electrical conductivity of clay gels.* Thèse Univ. Cath. Louvain.

DANSAS P., SIXOU P., ARNOULT R., 1966. Utilisation de l'effet Maxwell-Wagner pour l'étude de diélectriques présentant des pertes par relaxation dipolaire et une forte conductivité. *Communication Colloque A. M. P. E. R. E.* Ljubljana.

DEBYE P., 1929. *Polar molecules.* 172 p., Dover. Publ., New York.

DUCROS P., DUPONT M., 1964. Étude par R. M. N. de l'évolution thermique aux basses températures de l'eau d'hydratation de la montmorillonite. *Bull. Gr. fr. Argiles*, **14** (9), 99-104.

EIGEN M., de MAEYER L., 1958. Self dissociation and protonic charge transport in water and ice. *Proc. r. Soc. A*, **247**, 505-533.

ESCARD J., 1950. The effect of progressive dehydratation on the area of surface of montmorillonites. *J. chem. Phys.*, **64**, 1234-1241.

ESCARD-LONGUET J., MERING J., BRINDLEY G. W., 1960. Étude des profils des bandes de diffraction dans la montmorillonite. Influence de l'hydratation et de la nature des cations échangeables. *Intern. Geol. Congr. XXI Session, Norden*, Part **24**, 17-27.

EYRING H., 1936. Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reaction rates. *J. chem. Phys.*, **4**, 283-291.

FORSLIND E., 1948. The crystal structure and water absorption of the clay minerals. *Trans. 1st. internation. Ceram. Congr.*, 98-110.

FREYMANN M., FREYMANN R., 1951. Influence de la température sur l'absorption ultrahertzienne de l'eau de cristallisation et de l'eau d'adsorption. *C. R. Acad. Sci.*, **232**, 1096-1098.

FREYMANN M., FREYMANN R., 1951. Absorption dans l'ultrahertzien et liaison hydroxyle. Eau de cristallisation et eau d'adsorption. *C. R. Acad. Sci.*, **232**, 401-403.

FREYMANN R., 1953. Absorption dans le spectre hertzien de l'eau libre et de l'eau liée. *J. Chim. Phys.*, **50**, Colloque C. N. R. S., nº 53, C 28-C 34.

FREYMANN M., FREYMANN R., 1954. Spectre hertzien et structure des solides. II. Absorption Debye de l'eau libre et de l'eau liée. *J. Phys. Rad.*, **15**, 165-175.

FREYMANN R., SOUTIF M., 1960. *La spectroscopie hertzienne appliquée à la chimie*. 31-79, Dunod, Paris.

FRIPIAT J. J., CHAUSSIDON J., TOUILLAUX R., 1960. Study of dehydration of montmorillonite and vermiculite by infrared spectroscopy. *J. phys. Chem.*, **64**, 1234-1241.

FRIPIAT J. J., ROUXHET P., JACOBS H., 1965. Proton delocalization in micas. *Amer. Min.*, **50**, 1937-1958.

FUOSS R. M., KIRKWOOD J. G., 1941. Electrical properties of solids. *J. amer. chem. Soc.*, **63**, 385-394.

GIESEKING J. E., 1949. The clay minerals in soils. *Ad. Agron.*, **1**, 159-202.

GLAESER R., 1953. *Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables*, 68 p. Thèse Fac. Sci. Paris.

GOLDSMITH B. J., MUIR J., 1960. Surface ion effects in the dielectric properties of adsorbed water films. *Trans. Far. Soc.*, **56**, 1656-1662.

GOSAR P., 1963. On the mobility of H_3O^+ ion in ice crystals. *Il nuovo cimento*, **10** (30), 931-946.

GRANICHER H., JACCARD C., SHERRER P., STEINEMANN A., 1957. Dielectric relaxation and the electrical conductivity of ice crystals. *Disc. Far. Soc.*, **23**, 50-62.

GRANT E. H., BUCHANAN T. J., COOK H. F., 1957. Dielectric behaviour of water at microwave frequencies. *J. chem. Phys.*, **26**, 156-161.

GRIM R. E., 1953. *In clay mineralogy.*, chap. **8**, 161-189. Mc Graw Hill, New York.

GROSVALD G., 1966. *Contribution à l'étude du système praséodyme-oxygène par la méthode diélectrique*. Thèse Fac. Sci. Rennes.

HAMON B. V., 1953. Maxwell-Wagner loss an absorption currents in dielectrics. *Austral. J. Phys.*, **16**, 304-315.

HASTED J. B., 1961. *The dielectric properties of water. In Progress in dielectrics*. Vol. 3, p. 101-149. Heywood and Co., London.

HENDRICKS S. B., JEFFERSON M. E., 1938. Structure of kaolin and talc-pyrophyllite hydrates and their bearing on water sorption of clays. *Amer. Min.*, **23**, 863-875.

HENDRICKS S. B., TELLER R., 1942. X-Ray interference in partially ordered layer lattices. *J. chem Phys.*, **10**, 147-167.

HENDRICKS S. B., 1945. Base exchange in the crystalline silicates. *Industr. eng. Chem.*, **37**, 625-630.

HUGGINS C. M., SHARBAUGH A. H., 1963. Dielectric properties of some powdered organic semiconductors. *J. chem. Phys.*, **38** (2), 393-397.

JACCARD C., 1965. Mechanism of the electrical conductivity in ice. *Ann. N. Y. Acad. of Sci.*, **125**, 390-400.

JELLI A., PONCELET G., 1966. État du film d'eau adsorbée par des montmorillonites. Application de la thermodynamique statistique à l'étude des phénomènes d'adsorption. *Bull. Gr. fr. Argiles*, **17** (12), 39-51.

JONAS E. C., BROWN T. E., 1959. Analysis of interlayer mixtures of three clay mineral types by X-Ray diffraction. *J. sediment. Petrol.*, **29** (1), 77-86.

JOST W., 1960. *Diffusion in solids, liquids, gases.*, 558 p. Academic Press, New York.

KOPP M., 1964. Some physics titles on ice. *Progr. Rept. Dept. Physics. Univ. Pittsburgh*, nº 4, 22 p.

KOPP M., 1964. On the dielectric behaviour of ice and water. *Progr. Rept. Dept. Physics. Univ. Pittsburgh*, nº 2, 36 p.

LAJZEROWICZ J., 1963. *Étude de l'eau adsorbée sur des cristaux de LiF, par des mesures diélectriques*. Thèse Fac. Sci. Grenoble.

LAJZEROWICZ J., HUMBERT J., 1963. Anomalie diélectrique de l'eau adsorbée à la surface des cristaux ioniques. *Proc. Coll. A. M. P. E. R. E.*, **12**, 380-383.

LE BOT J., LE MONTAGNER S., 1961. Étude des propriétés diélectriques en ondes centimétriques de l'eau fixée sur les gels de silice. *C. R. Acad. Sci.*, **233**, 862-863.

LE BOT J., LE MONTAGNER S., 1955. La méthode diélectrique, nouveau procédé d'étude de l'adsorption de l'eau. *J. Phys. Rad.*, **16**, 163-164.

LEBRUN A., LIEBAERT R., FONTAINE J., RISBOURG A., 1963. Sur l'existence dans les gels de silice et les zéolites, de nombreux domaines d'absorption diélectrique aux fréquences hertziennes. *C. R. Acad. Sci.*, **256**, 5334-5336.

MACEY H. H., 1942. Clay-water relationship and the internal mechanism of drying. *Trans. Ceram. Soc.*, **41**, 73-121.

MAC DONALD J. R., 1952. Theory of a. c. space charge polarization effects in photoconductors, semiconductors and electrolytes. *Phys. Rev.*, **92**, 4-17.

MAC EWAN D. M. C., 1956. Fourier transform methods. I. A direct method of analysing interstratified mixtures. *Kolloidszchr.*, **149**, 96-108.

MAMY J., 1965. Étude des propriétés diélectriques de l'eau libre et de l'eau adsorbée. *Ann. agron.*, **16** (1), 91-106.

MAMY J., CHAUSSIDON J., 1966. Propriétés diélectriques de la montmorillonite aux basses hydratations. *Proc. internation. Clay Conf.*, **1**, 375-380. Jérusalem.

MAMY J., CHAUSSIDON J., 1966. Conductivité de la montmorillonite aux basses hydratations et aux basses températures. *Bull. Gr. fr. Argiles*, **18** (13), 41-47.

MAMY J., CHAUSSIDON J., 1967. Étude de l'absorption dipolaire à basse température de l'eau adsorbée sur la montmorillonite. *Bull. Gr. fr. Argiles*, **19** (1), 101-106.

MATHIESON A. Mc L., WALKER G. F., 1954. Structure of Mg vermiculite. *Amer. Min.*, **39**, 231-255.

MERING J., 1949. X-Ray diffraction in disordered layer structures. *Acta Cryst.*, **2**, 371-377.

MERING J., GLAESER R., 1954. Sur le rôle de la valence des cations échangeables dans la montmorillonite. *Bull. Soc. fr. Min. Crist.*, **77**, 519-530.

MERING J., 1961. In Colloque internation. C. N. R. S. sur la synthèse et la genèse des argiles, p. 184-185 et 190.

MERING J., 1964. Gonflement, dispersion et hydratation des argiles. *Bull. Gr. fr. Argiles*, **14** (9), 115-123.

MOONEY R. W., KEENAN A. G., WOOD L. A., 1952. Adsorption of water vapor by montmorillonite. *J. amer. chem. Soc.*, **74** (6), 1367-1374.

MORTLAND M. M., FRIPIAT J. J., CHAUSSIDON J., UYTTERHOEVEN J., 1963. Interaction between ammonia and the expanding lattices of montmorillonite and vermiculite. *J. phys. Chem.*, **67**, 248-258.

MOTT N. F., GURNEY R. W., 1940. *Electronic processes in ionic crystals.*, 275 p., Dover. Publ. New York.

MUIR J., 1954. Dielectric loss in water film adsorbed by some silicate clay minerals. *Trans. Far. Soc.*, **50**, 249-254.

OBERLIN A., MERING J., 1962. Observations en microcospie et micro-diffraction électroniques sur la montmorillonite Na. *J. Microscopie*, **1**, 107-120.

OSTER J. D., LOW P. F., 1963. Activation energy for ion movement in thin water films on montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **27**, 369-373.

PEDRO G., 1965. Classification des minéraux argileux. *Ann. agron.*, **16**, n° hors-série 1, 108 p.

PEZERAT H., MERING J., 1958. Détection des cations échangeables de la montmorillonite par l'emploi des séries-différences. *Bull. Gr. fr., Argiles*, **10**, 25-26.

PEZERAT H., 1967. Recherches sur la position des cations échangeables et de l'eau dans les montmorillonites. *C. R. Acad. Sci.*, **265**, 529-532.

PICKETT A. G., LEMCOE M. M., 1959. An investigation of shear strength of the clay water system by radio-frequency spectroscopy. *J. Geoph. Res.*, **64**, 1579-1586.

PONCELET G., 1964. *Etude de l'eau adsorbée par les montmorillonites par des mesures d'entropie et de conductivité électrique.* Thèse, Univ. Cath. Louvain.

ROLLAND M. T., BERNARD R., 1951. Absorption dans le domaine des ondes kilométriques de l'eau adsorbée. *C. R. Acad. Sci*, **232**, 1098-1099.

SERRATOSA J. M., BRADLEY W. F., 1958. Determination of the orientation of OH bond axes in layer silicates by Infrared spectroscopy. *J. phys. Chem.*, **62**, 1164-1167.

SILLARS R. W., 1937. The properties of a dielectric containing semi-conducting particles of various shapes. *J. Inst. Electr. Engin.*, **80**, 378-394.

SMEKAL A., 1927. Conduction of electricity and dielectric strength of insulating ion crystals. *Z. Techn. Physik.*, **8**, 561-586.

VEDDER W., MCDONALD R. S., 1963. Vibrations of OH ions in muscovite. *J. chem. Phys.*, **38** (7), 1583-1590.

VON HIPPEL A. R., 1961. *Les diélectriques et leurs applications*, 439 p. Dunod, Paris.

WAGNER K. W., 1913. Zur Theorie der unvolkommen Dielektrika. *Ann. der. Phys.*, **40** (4), 817-855.

WAGNER K. W., 1914. Erklärung der dielektrischen Nachwirkungs vorgänge auf Grund Maxwellscher Vorstellungen. *Arch. Elektrotech.*, **9**, 371-387.

WEILER R., 1966. *Conductivité de surface et propriétés diélectriques des gels de montmorillonite.* Thèse Univ. Cath. Louvain.

WIT C. T. DE, ARENS P. L., 1950. Moisture content and density of some clay minerals and some remarks on the hydration pattern of clay. *Trans. 4th internation. Congr. Soil. Sci.*, **2**, 59-62.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A L'ÉTUDE DES HYDROXYLES DU RÉSEAU DES SILICATES PHYLLITEUX.

VU ET APPROUVÉ :
Paris, le 24 janvier 1968
Le Doyen de la Faculté des Sciences
Marc ZAMANSKY

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Recteur de l'Académie de Paris
Jean ROCHE

Imprimerie Bussière à Saint-Amand (Cher), France. — 2-1969

Dépôt légal: 1er trimestre 1969. N° d'impression: 3183.